



**SKRIPSI – TK 141581**

**PENGARUH PERUBAHAN KONSENTRASI *CROSS-LINKER* TERHADAP PROPERTI REVERSIBILITAS *THERMOSENSITIVE* NIPAM-CO-DMAAPS GEL, HOMOPOLIMER DMAAPS GEL DAN HOMOPOLIMER DMAABS GEL**

**Oleh:**

**Toni Suharto**

**NRP. 2313 100 128**

**Dosen Pembimbing:**

**Dr. Eva Oktavia Ningrum, ST., MS.**

**NIP. 1984 10 23 2009 12 2009**

**Hikmatun Ni'mah, ST., MS., Ph.D**

**NIP. 1984 10 10 2009 12 2006**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2017**



**THESIS – TK 141581**

**EFFECT OF CROSS-LINKER CONCENTRATION  
ON THE REVERSIBILITY PROPERTY OF  
THERMOSENSITIVE NIPAM-*co*-DMAAPS GEL,  
DMAAPS HOMOPOLYMER GEL, AND DMAABS  
HOMOPOLYMER GEL**

**Toni Suharto  
NRP. 2313 100 128**

**Academic Supervisor:  
Dr. Eva Oktavia Ningrum, ST., MS.  
NIP. 1984 10 23 2009 12 2009**

**Hikmatun Ni'mah, ST., MS., Ph.D  
NIP. 1984 10 10 2009 12 2006**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2017**

# **PENGARUH PERUBAHAN KONSENTRASI *CROSS-LINKER* TERHADAP PROPERTI REVERSIBILITAS *THERMOSENSITIVE* NIPAM-CO-DMAAPS GEL, HOMOPOLIMER DMAAPS GEL DAN HOMOPOLIMER DMAABS GEL**

**Nama/NRP : Toni Suharto**

**2313 100 128**

**Jurusan : Teknik Kimia FTI – ITS**

**Dosen Pembimbing: 1. Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S  
2. Hikmatun Ni'mah, S.T., M.S., Ph.D**

## **ABSTRAK**

Akhir ini peningkatan konsentrasi dari ion logam berat pada sumber air telah menjadi salah satu kekhawatiran utama dalam permasalahan lingkungan. Salah satu metode yang menjanjikan dalam mengatasi masalah tersebut adalah dengan menggunakan *thermosensitive* sulfobetaine gel sebagai adsorben untuk mengadsorp ion logam berat dari air limbah. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengembangkan gel *thermosensitive* yang dapat mengadsorp dan mendesorps ion logam berat dari larutan induknya. Kopolimer gel terdiri dari *N,N*-dimethyl(acrylamidopropyl) ammonium propane sulfonate (DMAAPS) dan *thermosensitive* *N*-isopropylacrylamide (NIPAM), *N,N*-dimethyl(acrylamidopropyl) ammonium propane sulfonate (DMAAPS) gel, and *N,N*-dimethyl(acrylamidopropyl) ammonium butane sulfonate (DMAABS) digunakan sebagai adsorben. Pada penelitian ini, pengaruh dari perubahan konsentrasi *cross linker*, *spacer* and suhu pada adsorpsi, desorpsi, and *swelling degree* dipelajari. Gel yang digunakan disintesis

dengan metode polimerisasi radikal bebas. Pada penelitian ini larutan uji yang digunakan adalah  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Gel mencapai equilibrium adsorpsi setelah 12 jam. Dari penelitian diketahui bahwa jumlah ion teradsorp pada semua gel turun seiring dengan naiknya suhu. Untuk gel DMAAPS dan DMAABS, nilai *swelling degree* meningkat seiring dengan kenaikan suhu. Konsentrasi *cross linker* tidak mempengaruhi adsorpsi dan *swelling degree* dari DMAABS secara signifikan, akan tetapi untuk gel DMAAPS konsentrasi *cross linker* mempengaruhi *swelling degree* dari gel tapi hanya sedikit berdampak pada adsorpsi dari gel. *Swelling degree* dan kemampuan adsorpsi dari gel NIPAM-co-DMAAPS terpengaruh oleh konsentrasi *cross linker*, dimana konsentrasi *cross linker* yang tinggi akan meningkatkan *swelling degree* dan kemampuan adsorpsi dari gel. Sulfobetaine dengan *spacer* yang lebih besar menunjukkan kemampuan adsorpsi yang lebih baik akan tetapi tidak dengan *swelling degree*. Meskipun DMAABS memiliki *spacer* yang lebih besar dari pada DMAAPS, DMAABS memiliki *swelling degree* yang terkecil. Pada gel NIPAM-co-DMAAPS dengan NIPAM sebagai *spacer*, gel memiliki kemampuan adsorpsi dan *swelling degree* yang tertinggi. Walaupun konsentrasi sulfobetaine yang digunakan pada gel kopolimer lebih sedikit dibandingkan pada gel DMAABS dan DMAAPS, gel kopolimer menunjukkan kemampuan adsorpsi yang lebih besar 10 kali lipat dari pada gel lainnya. Kemampuan desorpsi dari kopolimer gel naik seiring dengan bertambahnya suhu. Kopolimer gel dapat digunakan secara reversibel.

**Keywords:** adsorpsi, DMAAPS, DMAABS, *swelling degree*, NIPAM.

# **EFFECT OF CROSS-LINKER CONCENTRATION ON THE REVERSIBILITY PROPERTY OF THERMOSENSITIVE NIPAM-*co*-DMAAPS GEL, HOMOPOLYMER DMAAPS GEL, AND HOMOPOLYMER DMAABS GEL**

**Name/NRP** : Toni Suharto 2313 100 128

**Departmen** : Teknik Kimia FTI – ITS

**Advisor** : 1. Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S.  
2. Hikmatun Ni'mah, S.T., M.S., Ph.D

## **ABSTRACT**

Recently the increasing concentration of heavy metal ions in the environment has been one of the main concerns in environmental issues. A promising method to overcome the problem mentioned above is by applying thermosensitive sulfobetaine gel as an adsorbent to adsorb heavy metal ions from wastewaters. The purpose of this research is to develop a reversible thermosensitive gel that able to adsorb heavy metal ions from its solutions. Copolymer gel consisting of zwitterionic betaine *N,N*-dimethyl(acrylamidopropyl) ammonium propane sulfonate (DMAAPS) and thermosensitive *N*-isopropylacrylamide (NIPAM), *N,N*-dimethyl(acrylamidopropyl) ammonium propane sulfonate (DMAAPS) gel, and *N,N*-dimethyl(acrylamidopropyl) ammonium butane sulfonate (DMAABS) was employed as an adsorbent that able to adsorb heavy metal ion in salt solutions. The effects of different cross linker concentration, spacer and temperature on the adsorption, desorption, and swelling degree of the gel were investigated in this research. All gels was synthesized by free radical polymerization method. In this experiment,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  was

selected as the target solution. The synthesized gel showed adsorption equilibrium after 12 hours. It is obtained that the amount of ions adsorbed by all gels decreases as temperature rises. For the DMAAPS and DMAABS gel, value of swelling degree increases as temperature rises. Cross linker concentration only have weak effect on the adsorption ability and swelling degree of DMAABS gel, however for DMAAPS gel cross linker concentration affected the swelling degree of the gel but only have a little effect on the adsorption ability. As for NIPAM-*co*-DMAAPS gel both swelling degree and adsorption ability of gels are affected by the concentration of cross linker, a higher cross linker concentration increased both the swelling degree of the gel and its adsorption ability. Sulfobetaine with larger spacer shows higher adsorption ability power but not in the terms of swelling degree. DMAABS despite of having more spacer than DMAAPS, has the smallest swelling degree. As for NIPAM-*co*-DMAAPS with NIPAM as its spacer has the highest adsorption ability and swelling degree. Although the amount of sulfobetaine in copolymer gel is lesser than the one used in the DMAAPS and DMAABS gel, copolymer gel shows higher adsorption ability up to ten times fold compared to other gels. Desorption ability of copolymer gel increases as temperature rises. Copolymer gel can be used reversibly.

**Keywords:** adsorption, DMAAPS, DMAABS, swelling degree, NIPAM.

## LEMBAR PENGESAHAN

### **PENGARUH PERUBAHAN KONSENTRASI CROSS-LINKER TERHADAP PROPERTI REVERSIBILITAS THERMOSENSITIVE NIPAM-CO-DMAAPS GEL, HOMOPOLIMER DMAAPS GEL DAN HOMOPOLIMER DMAABS GEL**

Dijjukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik Kimia pada Program Studi S-1 Departemen  
Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi  
Sepuluh Nopember

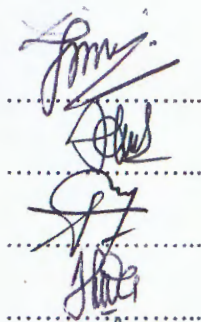
Oleh:

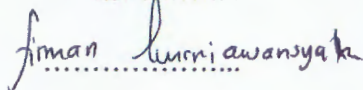
**TONI SUHARTO**

**2313 100 128**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Dr. Eva Oktavia N., S.T., M.S.  
(Pembimbing 1)
2. Hikmatun Ni'mah, S.T., M.S., Ph.D.  
(Pembimbing 2)
3. Dr. Ir. Sumarno, M. Eng.  
(Penguji 1)
4. Prida Novarita T., S.T., M.T.  
(Penguji 2)
5. Firman K., S.T., M.Eng.Sc., Ph.D.  
(Penguji 3)







## KATA PENGANTAR

Puji syukur kami sampaikan ke hadirat Tuhan karena hanya dengan rahmat dan berkah-Nya sehingga kami dapat menulis dan telah menyelesaikan proposal skripsi dengan judul **“PENGARUH PERUBAHAN KONSENTRASI *CROSS-LINKER* TERHADAP PROPERTI REVERSIBILITAS *THERMOSENSITIVE NIPAM-CO-DMAAPS GEL, DMAAPS GEL DAN DMAABS GEL*”**.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan laporan skripsi ini dapat diselesaikan atas bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Juwari, ST, M.Eng. PhD, selaku Kepala Jurusan S1 Teknik Kimia FTI-ITS.
2. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng selaku Kepala Laboratorium Teknologi Material, Ibu Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S. selaku Dosen Pembimbing I, Ibu Hikmatun Ni`mah S.T., M.S., Ph.D, selaku Dosen Pembimbing II, dan Ibu Prida Novarita Trisanti, S.T., M.T., selaku Dosen Laboratorium Teknologi Material atas bimbingan dan arahan yang sudah diberikan.
3. Ibu Dr. Lailatul Qadariyah, S.T., M.T, selaku koordianator Tugas Akhir dan Skripsi Jurusan Teknik kimia FTI-ITS.
4. Bapak dan Ibu Dosen pengajar dan karyawan Departemen Teknik Kimia FTI-ITS.
5. Orang tua dan seluruh keluarga yang telah memberikan dukungan, doa, dan kasih sayang kepada kami.
6. Teman-teman di Laboratorium Teknologi Material, para teman – teman yang telah memberikan saran dan motivasi serta seluruh pihak yang tidak dapat penyusun sebutkan satu persatu, yang turut membantu penyusun.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan skripsi ini masih banyak terdapat kekurangan, sehingga saran dan kritik yang



membangun dari semua pihak sangat diharapkan untuk  
kesempurnaan laporan ini

Surabaya, 10 Juli 2017

Penulis

# DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b>	
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b>	
<b>ABSTRAK</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	vi
<b>DAFTAR ISI</b> .....	viii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	x
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xii
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
I.1 Latar Belakang .....	1
I.2 Perumusan Masalah .....	4
I.3 Tujuan Penelitian .....	5
I.4 Manfaat Penelitian .....	5
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
II.1 Gel .....	7
II.2 Sifat Zwitterionic Betaine Gel .....	14
II.3 Polyzwitterionic .....	15
II.4 Perilaku Swelling dari Betaine Gel .....	20
II.5 Sifat Adsorpsi Ion Betaine Gel .....	21
II.6 Volume Phase Transition .....	22
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b>	
III.1 Bahan yang Digunakan .....	27
III.2 Peralatan Penelitian .....	28
III.3 Prosedur Penelitian .....	31
III.4 Variabel Penelitian .....	35
III.5 Karakterisasi Hasil Penelitian .....	35
III.6 Blok Diagram Penelitian .....	38
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
IV.1 Analisa FTIR .....	47
IV.2 Adsorpsi Ion pada Gel .....	51
IV.3 Pengaruh Suhu Terhadap <i>Swelling Degree</i> .....	56
IV.4 Uji Desorpsi NIPAM-co-DMAAPS Gel .....	57
IV.5 Hubungan <i>Swelling Degree</i> dengan	

Kemampuan Adsorpsi Gel.....	58
IV.6 Reversibilitas NIPAM- <i>co</i> -DMAAPS	
Gel .....	59
<b>BAB V KESIMPULAN .....</b>	<b>611</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR NOTASI .....</b>	<b>xv</b>
<b>APPENDIKS A .....</b>	<b>A-1</b>
<b>APPENDIKS B .....</b>	<b>B-1</b>

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar II.1.1</b>	Skematik gel dalam dua fase yaitu <i>collapsed</i> dan <i>swollen</i> .....	7
<b>Gambar II.1.2</b>	Volume Phase Transition dari gel pada berbagai macam stimulus.....	9
<b>Gambar II.1.3</b>	Polimerisasi gel .....	11
<b>Gambar II.1.4</b>	Tekanan osmotik pada gel.....	12
<b>Gambar II.1.5</b>	<i>Degree of swelling swelling</i> (rasio antara volume <i>equilibrium</i> dengan volume awal dari <i>N-isopropylacrylamide gel (open circles)</i> dan <i>acrylamide gel (filled circles)</i> .....	13
<b>Gambar II.1.6</b>	<i>Degree of swelling</i> (rasio antara volume <i>equilibrium</i> dengan volume awal dari <i>N-isopropylacrylamide gel (open circles)</i> .....	14
<b>Gambar II.3.1</b>	<i>Intra-grup, intra-chain, dan inter-chain</i> interaksi pada <i>polybetaine</i> .....	16
<b>Gambar II.3.2</b>	Struktur kimia dari DMAAPS.....	17
<b>Gambar II.3.3</b>	Struktur kimia <i>lauroyl amino propyl dimethyl carbobetaine</i> .....	18
<b>Gambar II.3.4</b>	Struktur kimia dari <i>2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine</i> .....	19
<b>Gambar II.6.1</b>	Diagram fase yang menunjukkan wilayah konsentrasi aseton dan <i>relative length increase</i> pada gel .....	23
<b>Gambar III.2.1</b>	Tahapan proses pemurnian DMAPAA.....	28
<b>Gambar III.2.2</b>	Tahapan proses pembuatan monomer DMAAPS .....	29
<b>Gambar III.2.3</b>	Sketsa pembuatan kopolimer gel NIPAM- <i>co</i> -DMAAPS .....	30
<b>Gambar III.2.4</b>	Alat Jar Test.....	31
<b>Gambar IV.1.1</b>	Ikatan penyusun NIPAM, DMAAPS, dan NIPAM- <i>co</i> -DMAAPS Gel .....	47
<b>Gambar IV.1.2</b>	Hasil analisa FTIR .....	49
<b>Gambar IV.2.1</b>	Pengaruh waktu terhadap adsorpsi .....	53

<b>Gambar IV.2.2</b>	Pengaruh suhu terhadap adsorpsi .....	53
<b>Gambar IV.3.1</b>	Pengaruh suhu terhadap <i>swelling degree</i> .....	56
<b>Gambar IV.4.1</b>	Pengaruh suhu terhadap desorpsi .....	57
<b>Gambar IV.5.1</b>	Hubungan <i>swelling degree</i> dengan adsorpsi.....	58
<b>Gambar IV.6.1</b>	Kemampuan reversibilitas gel .....	59

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel III.1</b>	Kondisi Sintesa Kopolimer Gel .....	26
--------------------	-------------------------------------	----

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Perkembangan industri yang pesat menjadi salah satu penyebab meningkatnya konsentrasi logam di lingkungan. Hal ini mengkhawatirkan karena logam berat bersifat tidak terurai dan persisten. Keberadaan logam-logam berat khususnya dalam limbah berupa cairan, merupakan masalah yang harus mendapat perhatian serius, mengingat dalam konsentrasi tertentu dapat memberikan efek toksik dan berbahaya, baik dalam ekosistem perairan maupun kehidupan manusia sekitarnya. Dewasa ini banyak teknologi yang dikembangkan untuk menurunkan kadar logam berat limbah cair industri. Metode konvensional yang umum digunakan dalam pemisahan logam berat limbah cair industri yaitu presipitasi dan netralisasi (Rubio dkk, 2002). Namun metode ini menghasilkan limbah sekunder berupa *sludge* dengan konsentrasi ion logam berat yang tinggi. Selain metode diatas, metode alternatif telah dikembangkan antara lain *Reverse Osmosis* (RO), *Nano Filtration* (NF) yang menggunakan membran sebagai media pemisahan logam berat dengan limbah cair namun kekurangan dari metode ini memerlukan biaya operasional yang tinggi. Penggunaan adsorben yang mengandung ligan seperti *ion-exchange* grup atau *chelating agent* memiliki kelemahan pada saat proses regenerasi resin kation maupun anion karena memerlukan asam kuat dan basa kuat. Proses ini jika tidak ditangani dengan baik akan menimbulkan pencemaran lingkungan akibat *secondery waste* berupa asam/basa kuat tersebut (Qdais, 2004). Oleh karena itu, metode adsorpsi dengan menggunakan *thermosensitive* gel khususnya *zwitterionic betaine*

lebih menjanjikan dalam mengatasi permasalahan diatas karena menunjukkan selektivitas ion akibat interaksi antara ion dan muatan positif dan negatif yang terletak di perulangan unit yang sama pada *sulfobetaine* (Neagu, 2010). *Zwitterionic betaine* mampu mengikat secara simultan baik anion maupun kation pada limbah cairan (*simultaneous adsorption*) (Ningrum, pada 2014).

*Zwitterionic betaine* polimer pada umumnya *thermosensitive* di dalam larutan *aqueous*, tidak larut di dalam air di bawah suhu *Upper Critical Solution Temperature* (UCST), namun larut di atas suhu UCST. Pada suhu di bawah UCST, *zwitterionic* polimer berada dalam kondisi *collapse coil* karena adanya interaksi *intra-* dan/atau *inter-chain*. Namun, pada suhu di atas UCST energi termal dapat mengatasi hambatan dari interaksi *intra-* dan/atau *inter-chain* (Salamone dkk, 1978). UCST *zwitterionic* polimer naik seiring dengan kenaikan konsentrasi polimer tersebut. Hal ini diakibatkan adanya peningkatan interaksi *intra-* dan/atau *inter-chain* sehingga kenaikan energi termal juga diperlukan untuk mengatasi interaksi tersebut (Takahashi dkk, 2011). Interaksi antara grup yang bermuatan pada *zwitterionic betaine* dengan larutan *aqueous* juga menentukan properti dari *zwitterionic betaine* (Kudaibergenov dkk, 2006)

*Poly(N-isopropylacrylamide)* adalah salah satu contoh *thermosensitive* polimer dengan suhu *Low Critical Solution Temperature* (LCST) sekitar 32 °C (Hirokawa dkk, 1984). NIPAM mengalami *swelling* pada suhu rendah dan *shrinking* pada suhu tinggi karena transisinya dari sifat hidrofilik ke hidrofobik dan memiliki muatan netral (Li dkk, 1989).

Teknik kopolimerisasi *thermosensitive* polimer dengan menggunakan *zwitterionic* telah banyak digunakan sebagai alternatif untuk berbagai macam aplikasi seperti biosensor, katalisator, sistem *drug delivery*, dan media separasi (Liu dkk, 2010). Penggunaan polimer *hybrid zwitterionik* berdasarkan reaksi



*ring-opening* polimerisasi dari asam *pyromellitic dianhydride* (PMDA) dan proses sol-gel untuk menghilangkan  $\text{Pb}^{2+}$  dari larutan campuran  $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  yang diteliti oleh Liu dkk, 2005. Terdapat tiga jenis *zwitterionic* polimer yaitu *sulfobetaine*, *phosphobetaine* dan *carboxybetaine* yang terdiri dari *sulfonate*, *phosphate* dan *carboxylate* sebagai grup anionik dan *quaternary ammonium* sebagai grup kationik (Kudaibergenov, 2006). *N,N'*-dimethyl(acrylamidopropyl)ammonium propane sulfonate (DMAAPS), *N,N'*-dimethyl (acrylamidopropyl)ammonium butane sulfonate (DMAABS) merupakan beberapa contoh dari *zwitterionic sulfobetaine* polimer.

Ningrum dkk (2014) melakukan penelitian tentang hubungan antara properti adsorpsi ion dan *swelling* pada *sulfobetaine* gel. Pada konsentrasi polimer dalam gel lebih tinggi dari 180 g/l gel pada *swelling degree* yang rendah jumlah ion  $\text{Zn}^{2+}$  yang teradsorpsi tidak mengalami perubahan. Sebaliknya, apabila konsentrasi polimer dalam gel kurang 180 g/l pada *swelling degree* yang tinggi jumlah ion  $\text{Zn}^{2+}$  yang teradsorpsi menurun. Namun pada gel yang memiliki *swelling degree* yang sama, jumlah ion  $\text{Zn}^{2+}$  yang teradsorpsi akan meningkat seiring kenaikan konsentrasi dari larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Febryanita dan Firdaus (2016) melakukan penelitian mengenai pengaruh konsentrasi monomer terhadap property adsorpsi dan desorpsi desorpsi *thermosensitive* NIPAM-co-DMAAPS gel. Pada penelitian ini menggunakan variasi perbandingan konsentrasi monomer NIPAM:DMAAPS yaitu 8:2, 8,5:1,5 dan 9:1 dengan variasi suhu saat adsorpsi dan desorpsi yaitu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C dengan menggunakan larutan  $\text{ZnNO}_3$   $\text{PbNO}_3$  dan  $\text{CuNO}_3$ . Dari penelitian yang telah dilakukan diketahui bahwa adsorpsi terbaik terjadi pada gel dengan konsentrasi monomer 9:1. Akan tetapi pada hasil uji desorpsi didapatkan nilai desorpsi yang rendah pada suhu operasi tinggi.

## I.2. Perumusan Masalah

Penelitian mengenai kopolimerisasi *sulfobetaine zwitterionic* polimer dan *thermosensitive* gel telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya, sebagian besar penelitian hanya menekankan pada sintesa dan properti dari kopolimer gel. Penelitian terdahulu (Ningrum dkk, 2014) mengenai *zwitterionic* gel tanpa kopolimerisasi dapat diketahui hubungan antara properti *swelling degree* dan kemampuan DMAAPS gel dalam mengadsorb ion pada berbagai larutan, efek dari konsentrasi *cross-linker* pada adsorpsi dan swelling dari DMAAPS gel. Dari penelitian yang dilakukan oleh Ningrum dkk (2014) didapatkan hubungan antara konsentrasi *cross-linker* dengan kemampuan adsorpsi DMAAPS gel, dimana semakin tinggi konsentrasi *cross-linker* maka kemampuan adsorpsi DMAAPS gel akan semakin baik. Penelitian mengenai kopolimerisasi DMAAPS dengan NIPAM. Dari penelitian tersebut dapat disimpulkan bahwa dibutuhkan penelitian lebih lanjut untuk memberi *spacer* baik antar molekul maupun DMAAPS antar *charged group* pada molekul DMAAPS. Febryanita dan Firdaus (2016) melakukan penelitian dengan konsentrasi NIPAM:DMAAPS 9:1, 8:2, 7:3. Penelitian yang dilakukan menekankan kepada variasi jarak antar molekul untuk mengurangi terjadinya linking inter chain, intra chain, dan intra group. Dari hasil penelitian dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi monomer NIPAM gel yang dihasilkan akan memiliki hasil uji swell yang semakin baik pula. Permasalahan yang dihadapi pada saat penelitian ini adalah kurang efektifnya hasil uji desorpsi, tidak diketahuinya efek dari konsentrasi *cross-linker* terhadap properti gel yang dihasilkan, dan belum dicoba bila *spacer* antar *charged group* ditambah.

Oleh karena itu mengacu pada penelitian sebelumnya, maka perlu dicoba teknik desorpsi yang baru agar didapatkan hasil yang memuaskan, perlu dilakukan penelitian untuk mempelajari efek dari konsentrasi *cross-linker* terhadap gel yang

terbentuk, dengan harapan akan dapat ditemukan konsentrasi yang optimal dalam pembuatan kopolimer gel, dan pengaruh *spacer* antar *charged group*.

### **I.3. Tujuan Penelitian**

Adapun tujuan penelitian ini adalah:

1. Mempelajari pengaruh perubahan konsentrasi *Cross-Linker* MBAA terhadap karakteristik dari NIPAM-*co*-DMAAPS, DMAAPS, dan DMAABS gel.
2. Mempelajari pengaruh suhu terhadap karakteristik dari NIPAM-*co*-DMAAPS, DMAAPS, dan DMAABS gel.
3. Mempelajari pengaruh *spacer* antar *charged group* pada karakteristik gel.

### **1.4. Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian ini adalah mendapatkan adsorben gel yang mempunyai sifat yang unggul dalam mengadsorbsi dan mendesorbsi ion secara reversibel melalui perubahan suhu.

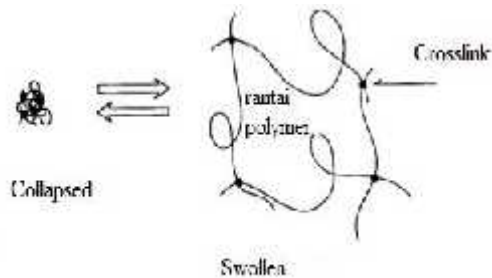
*Halaman ini sengaja dikosongkan.*

## BAB II

# TINJAUAN PUSTAKA

### II.1 Gel

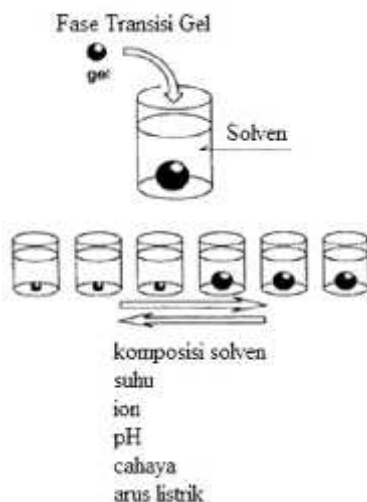
Gel merupakan bentuk *intermediet* dari padatan (*solid*) dan larutan (*liquid*). Gel mengandung polimer atau molekul rantai panjang yang dihubungkan satu dengan lainnya oleh *cross-linker* dan membentuk jaringan berpilin yang terlarut di larutan. Karakteristik dari gel tergantung dari antara dua komponen, yaitu *solid* dan *liquid*. Larutan akan mencegah jaringan polimer *collapse* menjadi massa yang padat, sedangkan jaringan menjaga larutan agar tidak keluar dari gel. Gel dapat mempertahankan bentuknya karena *shear modulus* ketika gel tersebut terdeformasi. Modulus gel berasal dari *cross-linking* dari polimer di dalam jaringan gel.



**Gambar II.1.1** Skematik gel dalam dua fase yaitu *collapsed* dan *swollen*. (Tanaka. 1978)

Berbagai macam aplikasi dari gel telah dikembangkan diantaranya *disposable diapers*, *molecular sieve* untuk separasi molekuler antara lain berupa *gel permeation chromatography* (GPC), dan elektroforesis. *Thermosensitive* dan *pH sensitive* gel telah dikembangkan sebagai *drug delivery* sistem, dimana gel

mampu melepaskan obat secara bertahap dengan perubahan suhu atau pH. Gel dibagi berdasarkan stimulan yang dapat mengontrol perubahan volume gel tersebut antara lain suhu, pH, foton, ion, dan arus listrik. Pada umumnya, perubahan kecil stimulus mengakibatkan perubahan signifikan pada volume gel atau disebut dengan *volume phase transition* (VPT), sehingga kemampuan gel ini banyak dimanfaatkan dalam aplikasi aktuator maupun sensor, dan alat pengendali. **Gambar II.1.2** memperlihatkan VPT gel yang dipengaruhi berbagai macam stimulus.



**Gambar II.1.2** *Volume Phase Transition* (VPT) dari gel pada berbagai macam stimulus. (Tanaka. 1978)

Pada tahun 1981 Tanaka memperkenalkan gel dengan matriks polimer yang berasal dari *cross-linked polyacrylamide*. Gel disintesis dengan dua jenis monomer yaitu *acrylamide* dan *bisacrylamide*. *Acrylamide* yaitu monomer dari jenis molekul organik dengan gugus akhir gugus *aminocarbonyl* ( $-\text{CONH}_2$ ). Sedangkan *bisacrylamide* terdiri dari dua monomer *acrylamide* yang terhubung melalui grup aminokarbonil. Air digunakan

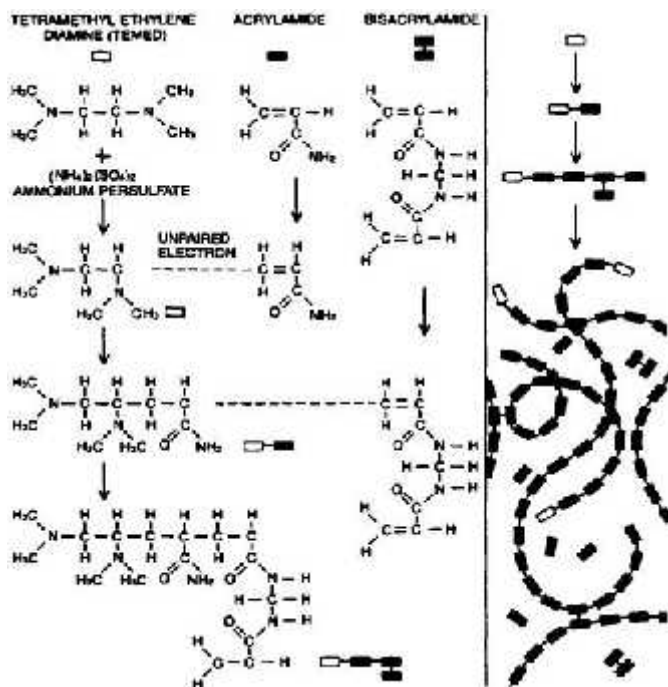
sebagai pelarut, dengan inisiator *ammonium persulfate* (APS) dan akselerator *tetramethyl ethylene diamine* (TEMED) yang ditambahkan untuk memulai reaksi polimerisasi.

Tahap pertama dalam reaksi polimerisasi adalah reaksi antara *ammonium persulfate* dan TEMED dimana molekul TEMED diaktifkan oleh *ammonium persulfate* yang menghasilkan molekul dengan elektron valensi yang tidak berpasangan. Molekul TEMED yang teraktifasi dapat dipasangkan dengan monomer *acrylamide* atau *bisacrylamide*. Pada proses akhir, elektron yang tidak berpasangan bereaksi dengan unit *acrylamide* sehingga menjadi reaktif. Monomer-monomer lainnya dapat pula teraktifasi dengan metode yang sama. Polimer berkembang menjadi lebih besar sampai persediaan monomer yang ada habis bereaksi dengan pusat aktif, selanjutnya bergeser terus menerus menjadi gugus rantai akhir yang bebas. Apabila larutan hanya mengandung monomer *acrylamide*, rantai polimer akan lurus tanpa ada percabangan. Sedangkan *bisacrylamide* dapat saling terhubung satu sama lain secara serentak dengan ikatan yang permanen, dan membentuk *poly(acrylamide)* yang tumbuh menjadi jaringan kompleks yang tersusun atas simpul dan cabang-cabang. Polimerisasi berjalan selama 30 menit. Setelah beberapa jam *purging*, dilakukan pencucian gel dengan menggunakan *distilled water* untuk menghilangkan sisa monomer atau inisiator yang tidak bereaksi. *Poly(acrylamide)* gel berbentuk transparan atau tidak berwarna, sangat elastis, dengan permukaan lembut. *Osmotic Pressure Gel* adalah faktor yang menentukan gel mengembang (*swelling*) atau mengerut (*shrinking*) yang merupakan kombinasi dari tiga komponen yaitu *rubber elasticity*, *polymer-polymer affinity*, dan *hydrogen ion pressure*. *Rubber elasticity*, *elasticity* merupakan kemampuan individual polimer untuk menegang (*stretch*) atau menahan tekanan (*compress*). Apabila untaian polimer ditarik sampai menegang (*stretch*), pergerakan random dari segmen-segmen memberikan dorongan ujung rantai untuk bergerak ke arah dalam. Sedangkan apabila untaian polimer ditekan (*compress*) pergerakan segmen ke arah luar. Jumlah gaya

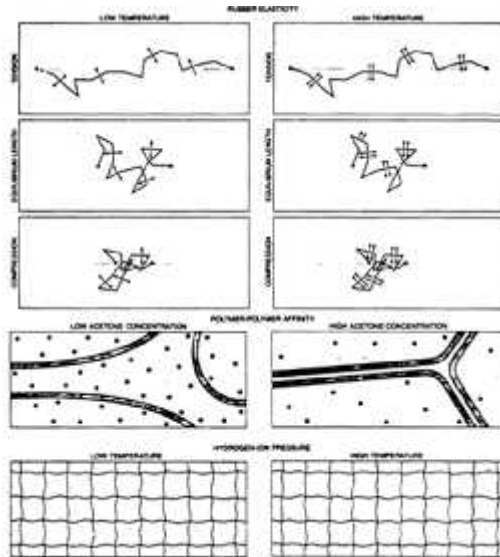
pada tengah rantai polimer menjadi nol karena besarnya gaya dari *rubber elasticity* terhadap suhu absolut.

Polimer *affinity* adalah interaksi antara untaian *polyacrylamide* dengan solven. Polimer lebih larut di dalam air (titik hitam) dibandingkan dengan *acetone* (warna terang) (**Gambar II.1.4**). Ketika konsentrasi *acetone* tinggi, dua untai polimer dapat menurunkan total energinya dengan cara koagulasi dan mengeluarkan solven dari sela-sela polimer. *Polymer-polymer affinity* selalu bertanda negatif yang mengakibatkan penyusutan gel, dan naik seiring dengan kenaikan konsentrasi *acetone* namun tidak bergantung besarnya suhu. Faktor yang ketiga adalah *hydrogen-ion pressure*. Di dalam gel, muatan positif dari ion hidrogen dinetralkan oleh muatan positif pada jaringan polimer. Ion tersebut dapat bergerak bebas seperti molekul gas namun terjebak di dalam gel. Gerakan termal adalah acak dan besarnya proporsional terhadap suhu absolut. *Hydrogen-ion pressure* juga tergantung pada jumlah ion saat hidrolisis.

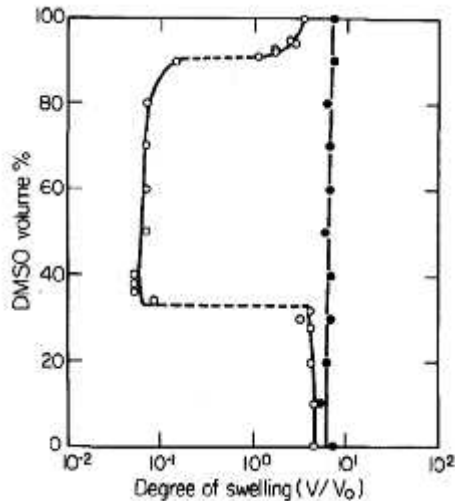




**Gambar II.1.3** Polimerisasi Gel. Polimerisasi gel berlangsung melalui reaksi antar rantai. (Tanaka. 1981).

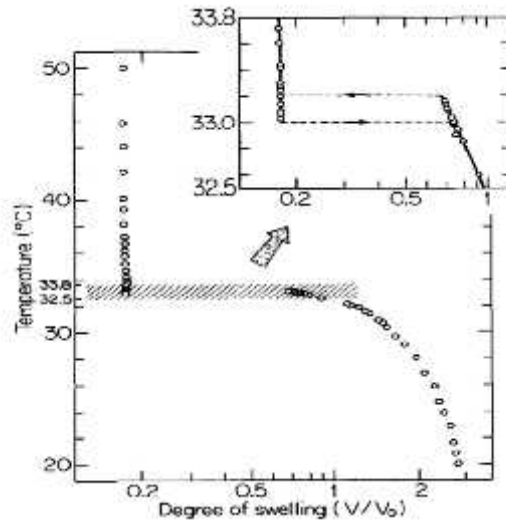


**Gambar II.1.4** Tekanan osmotik pada gel. Tiga komponen yang menentukan tekanan osmotik pada gel yaitu *rubber elasticity*, *polymer-polymer affinity*, dan *hydrogen-ion pressure* (Tanaka. 1981)



**Gambar II.1.5** Degree of swelling (rasio antara volume *equilibrium* dengan volume awal dari *N-isopropylacrylamide* gel (open circles) dan acrylamide gel (filled circles) dalam campuran air dan dimethylsulfoxide (DMSO) di *plot* sebagai fungsi komposisi pelarut. (Tanaka. 1984)

Pada **Gambar II.1.5** derajat *swelling* *N-isopropylacrylamide* dan gel *acrylamide* diplot sebagai fungsi komposisi DMSO dalam campuran. *N-isopropylacrylamide* gel direndam dalam campuran komposisi DMSO 0-33% volume sedikit *swell* dibandingkan dengan volume aslinya. Di atas 33% DMSO gel ini *collapse* ke dalam keadaan padat. Ada volume transisi diskontinyu pada 33% DMSO. Di atas 90% DMSO gel menunjukkan *reswelling* diskontinyu. Berbeda dengan gel *isopropylacrylamide*, gel *acrylamide* menunjukkan hanya sejumlah kecil dari *swelling* tanpa diskontinuitas.



**Gambar II.1.6** *Degree of swelling* (rasio antara volume *equilibrium* dengan volume awal dari *N-isopropylacrylamide* gel (open circles) dalam campuran air di *plot* sebagai fungsi suhu. (Tanaka. 1984)

Keseimbangan *swelling* gel *N-isopropylacrylamide* dalam air murni sebagai fungsi temperatur. Hasilnya ditunjukkan pada **Gambar II.1.6** Pada suhu rendah gel mengalami *swell*, pada suhu tinggi gel tersebut *collapse*. Ada volume transisi diskontinyu sekitar 33,2 °C. Perilaku ini berbeda dengan gel *acrylamide* terionisasi yang mengembang pada suhu tinggi. Total entropi dari gel (polimer dan pelarut) harus meningkat pada suhu tinggi.

## II.2 Sifat Zwitterionic Betaine Gel

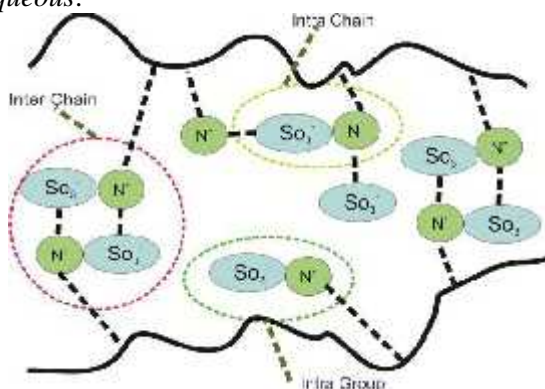
Polimer betaine gel atau biasa dikenal sebagai *polyzwitterions* merupakan bagian dari *polyampholytes* yang memiliki muatan positif atau negatif pada unit monomer yang

sama. Polimer betaine larut dalam air murni dan larutan garam. Sebaliknya, *carboxybetaine*, *sulfobetaine*, dan *phosphobetaine* polimer memiliki efek mengganggu yang sangat kecil pada struktur jaringan ikatan hidrogen molekul air dalam larutan encer, karena kedekatan intra dan inter antara kelompok yang bermuatan sebaliknya. Zwitterions dengan berat molekul rendah dapat melipat intra-molekuler menjadi konformasi lingkaran berdasarkan perhitungan permodelan molekul dan NMR. Muatan positif dari zwitterions pada salah satu ujung molekul berinteraksi dengan muatan negatif di ujung tergantung pada panjang dan fleksibilitas spacer. Pola lipatan ini berguna untuk desain polimer supramolekul atau gel dengan memvariasikan fleksibilitas linker dan panjang. Sejumlah penelitian tentang polimer dan gel dari *zwiterionic sulfobetaine* telah dilakukan dalam beberapa tahun terakhir, sebagian besar telah menempatkan penekanan pada sintesis dan solusi properti dari polimer, seperti sifat termosensitif atau *swelling degree* dari gel, variasi pada konsentrasi monomer, konsentrasi *cross-linker*, konsentrasi garam, kekuatan ion dan sebagainya. Sebaliknya, penelitian tentang adsorpsi kation dan anion pada polimer dan gel tersebut relatif sedikit, meskipun perilaku adsorpsi diakui mempengaruhi *swelling* dan transisi perilaku. Selain itu, ada sedikit informasi tentang dampak kondisi yang digunakan dalam penyusunan gel, seperti *cross-linker* dan monomer konsentrasi pada jumlah ion teradsorpsi ke gel. Perilaku adsorpsi polimer dan gel dari *zwiterionic sulfobetaine* terutama ditentukan oleh interaksi antara kelompok dalam sulfobetaine ( $\text{SO}_3^-$  dan  $\text{N}^+$ ) dan ion (kation dan anion) dalam larutan.

### II.3 Polyzwitterionic

*Polyzwitterions* atau yang biasa disebut dengan *polymeric betaine* merupakan makromolekul yang terdiri dari sejumlah anionik dan kationik yang sama pada unit monomer yang sama. *Zwiterionic betaine* polimer sangat berbeda dari polimer ionik, dimana polimer ionik mengandung grup-grup fungsional bermuatan negatif dan positif. *Zwiterionic betaine* polimer juga

memiliki daya selektivitas ion karena kemampuannya untuk mengikat ion-ion melalui kedua muatan positif dan negatif (Neagu dkk. 2010). Keunikan karakter dari *zwitterionic betaine* yaitu kemampuan fragmen-fragmennya dalam membentuk sebuah konformasi siklik dari grup anionik kationik yang berdekatan dalam satu rantai polimer (*intra-chain*), atau antar grup anionik kationik dalam satu makromolekul (*inter-chain*), serta konformasi siklik *head-to-tail* dalam satu makromolekul (*intra-group*) sehingga mampu menghalangi kelarutan *zwitterionic betaine* dalam air (Kudaibergenov dkk. 2006). Interaksi diatas dipengaruhi oleh fleksibilitas dan panjang *alkylene* yang memisahkan dua muatan yang berlawanan yang juga menentukan solubilitas fase, volume, kemampuan ionisasi dan konformasi polimer betaine di dalam larutan *aqueous*.



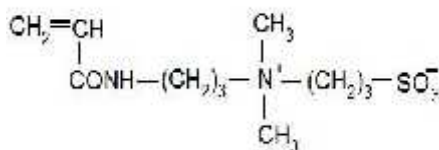
**Gambar II.3.1** Interaksi (a) *Intra-grup*, (b) *intra-chain*, dan (c) *inter-chain* pada *polybetaine*.

Berdasarkan sifat alami dari grup ionik, *polymeric betaine* dapat dikelompokkan dalam berbagai jenis, yang kebanyakan tersebar luas yaitu *sulfobetaine*, *phosphobetaine*, dan *carbobetaine*.

#### 1. *Polysulfobetaine*

*Polysulfobetaine* mengandung *sulfonate* sebagai grup yang

bermuatan negatif dan *quaternary ammonium* sebagai grup yang bermuatan positif. *Sulfobetaine* disintesis melalui reaksi alkilsulfonasi dari monomer atau polimer amin tersier dengan *sultone*, sebagai contoh *1,3-propanesultone* or *1,4-butanessultone*. Pada awal ditemukannya, polimer *betaine* diturunkan dari senyawa sulfo. Struktur kimia dari *polysulfobetaine* juga dapat diturunkan dari beberapa senyawa berikut: *ester* atau *amida* quatener dari asam metakrilat, senyawa *polypyrrolidinium quatener*, ion, dan senyawa *polyvinylpyridinium* atau *polyvinylimidazolium* (Kudaibergenov dkk. 2006). Pada penelitian ini *sulfobetaine* monomer pada NIPAM-co-DMAAPS dipilih sebagai agen pengadsorpsi karena mudah dalam mensintesis, stabil dalam mengadsorpsi ion, tidak dipengaruhi oleh pH, dan menunjukkan properti *thermosensitive* seperti NIPAM dalam larutan *aqueous*. Contoh *sulfobetaine* polimer atau gel adalah *N,N*-dimethyl(acrylamidopropil)-ammonium propane sulfonate (DMAAPS) yang ditunjukkan oleh **Gambar II.3.2**

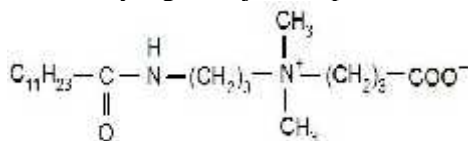


**Gambar II.3.2** Struktur kimia dari *N,N*-dimethyl(acrylamidopropil) ammonium propane sulfonate (DMAAPS).

## 2. Polycarbobetaine

*Polycarbobetaine* mengandung karboksilat sebagai grup yang bermuatan negatif sedangkan *quaternary ammonium* sebagai grup yang bermuatan positif. Struktur kimia *polycarbobetaine* dibagi kedalam tiga grup yaitu: *polyzwitterion* yang diturunkan dari heterosiklik polimer atau senyawa vinil aromatik, *quaternary ester* atau *amide* dari asam metakrilat dimana *quaternary nitrogen* disubstitusi oleh grup alkoksi dari rantai yang berbeda, dan *quaternary polypyrrolidinium* mengandung grup *alkylcarboxy* linear dan bercabang. Kinetika polimerisasi dari *carbobetaine*

sangat tergantung pH karena karboksilat mampu diprotonasi pada larutan asam *aqueous*. Penambahan NaOH menghasilkan ionisasi grup karboksilat yang mampu mengurangi agregasi interaksi *inter-chain*. Namun dengan penambahan sedikit NaCl pH 12 akan meningkatkan pengukuran interaksi *inter-chain* karena turunya *hydrodynamic radius* dan *molar mass*. Penambahan NaCl secara terus menerus mengakibatkan pengembangan rantai karena terurainya interaksi *intra-chain*, sehingga pada konsentrasi NaCl yang cukup tinggi, masing-masing interaksi *intra-grup*, *intra-chain* dan *inter-chain* juga akan terurai. *Polycarbobetaine* lebih larut di dalam air jika dibandingkan dengan *polysulfobetaine*. Salah satu contoh dari *polycarbobetaine* adalah *lauroyl amino propyl dimethyl carbobetaine* yang ditunjukkan pada **Gambar II.3.3**.



**Gambar II.3.3** Struktur kimia *lauroyl amino propyl dimethyl carbobetaine*

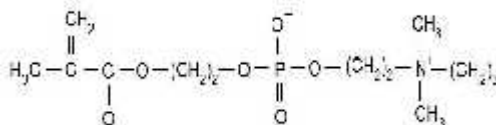
Perbedaan utama antara *polycarbobetaine* dan *polysulfobetaine* adalah tingkat kebasaaan, karboksil grup dalam *carbobetaine* lebih basa dibandingkan dengan *sulfonate* grup dalam *polysulfobetaine*. Dengan menurunkan pH larutan *aqueous*, karboksilat grup dapat menjadi non ionik, sedangkan grup *sulfonate* tetap anionik bahkan pada saat pH rendah karena rendahnya pKa. Hal ini mengakibatkan turunya viskositas *polycarboxybetaine* sampai mencapai minimum dengan transisi dari *polyanion* *polyzwitterion* *polycation*. Sedangkan pada pH rendah, *polysulfobetaine* tidak dapat menurunkan viskositasnya karena rendahnya tingkat kebasaaan dari grup *sulfonate*.

### 3. Polyphosphobetaine

*Polyphosphobetaine* mengandung *phosphate* sebagai grup bermuatan negatif dan juga ammonium sebagai grup yang bermuatan positif. Polimerisasi dari *polyphosphobetaine* sebagian



besar diaktifasi oleh reaksi inisiasi redok atau fotokimia menjadi polimerisasi radikal bebas. Contoh dari polimer tipe *polyphosphobetaine* adalah *2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine* (MPC) yang ditunjukkan pada **Gambar II.3.4.**



**Gambar II.3.4** Struktur kimia dari *2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine* (MPC).

Kesulitan utama dalam mensintesis *phosphobetaine* adalah dalam penggabungan *phosphatidylcholine* dan *lesitin*. Namun, saat ini telah ditemukan metode yang lebih efektif dalam mensintesis monomer *phosphobetaine vinyl* yaitu melalui reaksi grup OH yang mengandung *methacrylate* atau *methacrylamide* dengan *2-chloro-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholane*, dan dilanjutkan dengan reaksi *ring opening* dengan *trimethylamine* yang menghasilkan senyawa yang mengandung *phosphorylcholine*. Polimer berasal kopolimer MPC dengan asam metakrilat banyak diaplikasikan dalam bidang bioteknologi.

*Phosphobetaine* kopolimer MPC dengan asam metakrilat disiapkan oleh polimerisasi radikal dalam air untuk meningkatkan sifat gel dimetakrilat *cross-linker* baru dengan linkage *phosphorylcholine* seperti yang digunakan dalam kopolimerisasi MPC dan 2-hidroksietil metakrilat. Hal tersebut ditemukan oleh Wang et al. bahwa turunan silang akrilamida dengan *N,N-methylenebisacrylamide* menyebabkan penurunan *swelling* gel dengan meningkatnya suhu.

Interaksi kelompok antara *zwitterionic betaine* gel dan larutan garam encer juga sangat menentukan sifat *zwitterionic betaine* gel. Kelarutan polimer *zwitterionic betaine* dan *swelling degree* gel dalam larutan garam tergantung pada sifat dari anion

dan kation dan baik dijelaskan oleh Hofmeister dan teori Pearson. Untuk garam dengan anion umum ( $\text{Cl}^-$ ) dan kation monovalen, kelarutan berkurang sebagai  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$ , sedangkan untuk kation divalen kelarutan berkurang dalam urutan  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Selanjutnya, kelarutan berkurang dalam urutan  $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$  di hadapan garam dengan kation umum ( $\text{K}^+$ ) tetapi spesies anion yang berbeda. *Polybetaine* memiliki kapasitas mengikat kuat terhadap garam dengan berat molekul rendah karena kepadatan tinggi di unit dipolar dan momendipol, dan digunakan secara luas sebagai elektrolit padat untuk baterai energi tinggi. Perilaku seperti ditunjukkan untuk sejumlah *polybetaine* dicampur dengan  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaBr}$ , atau  $\text{NaI}$ .

## II.4 Perilaku Swelling dari Betaine Gel

Gel *polybetaine* mirip dengan gel polielektrolit yaitu, sensitif terhadap rangsangan eksternal seperti pH, suhu, kekuatan ionik, alam pelarut, dan DC medan listrik. gel polielektrolit juga bisa *swell*, *shrink*, atau *bend* ketika arus listrik eksternal diterapkan. Properti listrik dari gel *polybetaine* tergantung pada pH larutan luar, kekuatan ionik, arah medan listrik sehubungan dengan spesimen gel, dan tegangan yang diberikan. *Swelling* dari polimer *sulfobetaine* gel bervariasi sebagai fungsi dari konsentrasi garam dan suhu, menunjukkan pentingnya asosiasi kinerja antara gugus zwiterionik dari bahan zwiterionik. *Swelling* dan sifat mekanik dari gel berdasarkan cross linked monomer zwiterionik

*N,N*-dimethylmethacryloyloxyethyl-*N*-(3-sulfopropyl) amonium betaine dengan etilena glikol dimetakrilat telah ditentukan sebagai fungsi temperatur oleh Huglin et al. volumetrik *swelling* telah ditemukan untuk menurunkan sedikit suhu. Di sisi lain, modulus Young serta kepadatan cross linked meningkat dengan suhu secara eksperimental. Serangkaian xerogels berdasarkan *sodium acrylate* (SA), *N,N*-dimetil(acrylamidopropyl) amonium propane sulfonate (DMAAPS) atau dimetil(methacryloyloxyetil) amonium propane sulfonate (DMAPS) dilaporkan. Perilaku *swelling* terkait dengan struktur kimia, komposisi, dan sifat larutan garam eksternal.

Perilaku *swelling* berbagai kopolimer gel berdasarkan *sulfobetaine* juga telah dilakukan. Lee et al. meneliti sifat *swelling* gel zwiterionik dalam berbagai larutan garam. Gel zwiterionik berasal dari *N-isopropylacrylamide* (NIPAM), trimetil acrylamidopropyl amonium iodida (TMAAI), dan *dimetil(methacryloxyethyl) amonium propane sulfonate* (DMAPS) dalam berbagai larutan garam. Dilaporkan bahwa dalam larutan garam, rasio *swelling* gel NIPAM murni tidak berubah secara signifikan dengan peningkatan konsentrasi garam sampai konsentrasi garam lebih besar dari 0,5 M. Selain itu, gel kopolimer memperlihatkan perilaku *polyelectrolytic* bawah konsentrasi garam yang lebih rendah (10<sup>-5</sup>-10<sup>-1</sup> M), ditunjukkan gel nonionik (seperti NIPAM) perilaku pada konsentrasi garam 0,1-0,5 M, dan menunjukkan perilaku *antipolyelectrolytic* atau *efek polyzwitterionic* pada konsentrasi garam lebih dari 0,5 M.

## II.5 Sifat Adsorpsi Ion Betaine Gel

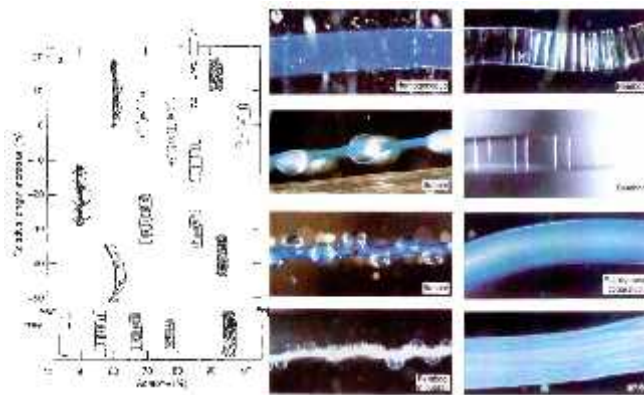
Kapasitas adsorpsi *polybetaine* merupakan subjek penelitian ini. Pengembangan baru pada zwiterionik ion-exchanger menunjukkan bahwa ion-exchanger menunjukkan selektivitas pemisahan yang unik dan kemungkinan pemisahan simultan kation dan anion pada satu kolom. Selain itu, kehadiran dari charged group yang berlawanan pada permukaan fase diam dapat memberikan pemisahan analit zwiterionik karena interaksi simultan analit dengan kedua kelompok fungsional fase diam. Neagu et al. meneliti kapasitas retensi divalen dan trivalen logam berat dalam penukar ion zwiterionik dengan gugus *carboxybetaine* berdasarkan 4-vinylpyridine, kopolimer divinylbenzene dengan dua struktur morfologi yaitu, porous dan non-porous jenis gel. Kedua jenis gel yang disintesis untuk studi mereka ditahan ion logam dan anion dari larutan aqueous namun tidak menyerap logam alkali tanah.

Adsorpsi dalam serangkaian polimer hibrida zwiterionik dibuat dari polimerisasi ring opening dari dianhydride piromelitat

asam (PMDA) dan phenylaminomethyl trimetoksisilan (PAMTMS), dan proses sol-gel selanjutnya diselidiki oleh Liu et al. Dilaporkan bahwa polimer hibrida zwitterionik memiliki afinitas yang lebih besar untuk  $Pb^{2+}$ . Efisiensi desorpsi  $Cu^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  masing-masing mencapai hingga 96 dan 89%. Keduanya menunjukkan bahwa mereka dapat diregenerasi dan didaur ulang dalam industri. Temuan mereka menunjukkan bahwa polimer adsorben ini menjanjikan untuk menghilangkan selektif  $Pb^{2+}$  dari  $Pb^{2+}$  /  $Cu^{2+}$  campuran larutan, dan dapat diterapkan untuk memisahkan dan memulihkan ion logam berat dari air yang tercemar dan limbah kimia.

## II.6 Volume Phase Transition

Polimer gel dapat menjalani fase transisi volume (baik *continouos* atau *discontinouos*) saat stimulus eksternal seperti temperatur atau komposisi pelarut. Selama masa transisi volume dapat berubah hingga seribu kali dan bermacam pola pengembangan pada gel. Pola yang timbul dari *swelling* dan *shrinking* berbeda dikedua penampilan dan mekanisme fisiknya. Mekanisme pembentukan dan perubahan pola pada *swelling* gel akibat ketidakstabilan mekanisme. Sebaliknya pola *shrinking* terlihat sensitif terhadap kedua keadaan awal dan akhir dari transisi. Berikut klasifikasi pola *shrinking* pada gel *acrylamide* dalam bentuk fase diagram.



**Gambar II.6.1** Diagram fase yang menunjukkan area konsentrasi aseton dan *relative length increase* pada gel *acrylamide* yang terbentuk. (Tanaka. 1984)

**Gambar II.6.1** merupakan suatu diagram fase yang menunjukkan pola gel *acrylamide* berdasarkan wilayah konsentrasi aseton dan *final fixed length*. Untuk bagian negatif dari *relative length increase* menunjukkan bahwa *final fixed length* lebih pendek dibanding *original length*, dimana saat bernilai positif gel *stretched* sebelum *shrinking*. Tanaka et al. melakukan penelitian mengenai pengaruh ionisasi gel dengan membuat gel terionisasi pada kopolimerisasi *acrylamide* dan *natrium acrylate*. Efeknya adalah untuk menggeser diagram fase menuju konsentrasi aseton yang lebih tinggi dan memperluas area dimana gabungan pola *bamboo* dan *bubble* terlihat. Setelah terbentuk pola *bamboo*, *tube* and *bubble* yang stabil dan tidak menghilang untuk waktu yang lama. Area *dilute* dari jaringan polimer dalam semua pola menjadi berongga di beberapa titik yang mengakibatkan rantai polimer terputus. Hal ini memungkinkan gel *swelling* di dalam air.

*Halaman ini sengaja dikosongkan.*

### BAB III

## METODE PENELITIAN

Sintesa *N*-isopropylacrylamide (NIPAM; KJ Chemicals Co., Ltd., Japan) sebagai monomer primer untuk kopolimer gel dimurnikan dengan metode rekristalisasi gel dengan menggunakan *N*-hexane. Sintesa *polyN,N*-dimethyl-(*acrylamido propyl*) ammonium propane sulfonate (DMAAPS) dengan menggunakan metode yang dikenalkan oleh (Lee dan Tsai, 1994) yaitu reaksi *ring opening* dari *N,N*-dimethylaminopropylacrylamide (DMPAA; KJ Chemicals Co., Ltd., Japan) and *1,3-propanesultone* dan *1,4-butanedisultone* (PS dan BS; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japan). Larutan campuran dari PS/BS (75 g) dan *acetonitrile* (75 g) ditambahkan tetes demi tetes kedalam larutan campuran DMPAA (100 g) dan *acetonitrile* (200 g) selama 90 menit disertai dengan pengadukan pada suhu 30 °C. Pengadukan dilanjutkan sampai 16 jam, selanjutnya kristal DMAAPS/DMAABS dicuci menggunakan *acetone* 500 mL. Pengadukan dilanjutkan kembali pada suhu kamar selama 2 hari. Kristal putih yang terbentuk kemudian difiltrasi dan dicuci kembali menggunakan 500 mL *acetone*, lalu dikeringkan pada *vacuum oven* kurang lebih selama 24 jam pada suhu 50 °C.

Sedangkan kopolimer (NIPAM-co-DMAAPS) gel disintesa melalui reaksi polimerisasi radikal bebas. Pertama-tama *N*-isopropylacrylamide (NIPAM), DMAAPS, *N,N'*-Methylenebisacrylamide (MBAA) dan *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED) dilarutkan kedalam distilled water hingga volume larutan total mencapai 100 mL. Larutan monomer ini kemudian dituangkan ke dalam *separable flask* berleher empat. Larutan di-*purging* dengan menggunakan nitrogen gas untuk menghilangkan oksigen terlarut selama 10 menit, kemudian larutan ammonium peroxodisulfate (APS) sebanyak 20 mL yang telah di-*purging* sebelumnya ditambahkan ke dalam larutan monomer. Reaksi polimerisasi berlangsung selama 6 jam pada suhu 10 °C dengan tetap mengalirkan nitrogen

gas selama reaksi berlangsung. Kondisi sintesa kopolimer gel dapat dilihat pada tabel berikut:

**Tabel III.1** Kondisi Sintesa Kopolimer Gel

		Konsentrasi (mmol/L)
Monomer 1	<i>N,N</i> -dimethyl(acrylamidopropyl) <i>ammonium propane sulfonate</i> (DMAAPS)	200
	<i>N</i> -isopropylacrylamide (NIPAM)	800
Monomer 2	<i>N,N</i> -dimethyl(acrylamidopropyl) <i>ammonium propane sulfonate</i> (DMAAPS)	500
Monomer 3	<i>N,N</i> -dimethyl(acrylamidopropyl) <i>ammonium butane sulfonate</i> (DMAABS)	500
Linker	<i>N,N'</i> -Methyl-enebisacrylamide (MBAA)	10, 30
Akselerator	<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylenediamine (TEMED)	10
Inisiator	<i>Ammonium peroxodisulfate</i> (APS)	2

Untuk mendapatkan silinder gel, sintesis gel dilakukan di dalam *separable flask* leher empat dengan menempatkan gelas *tube* berukuran 3 mm (ID) dan 2 cm (L). Reaksi pembentukan gel berlangsung kurang lebih selama 30 detik, dan setelah reaksi polimerisasi selesai gel yang terbentuk di dalam *glass tubes* dipotong dengan panjang 3mm. NIPAM-co-DMAAPS gel kemudian dicuci dengan *distilled water* dan dikeringkan secara perlahan selama beberapa hari pada kertas teflon yang dihamparkan pada *petridish*. *Petridish* ditutupi dengan *plastic film* yang telah diberi lubang-lubang kecil untuk mengurangi penguapan. Hal ini bertujuan untuk mencegah keretakan gel dengan menurunkan laju pengeringannya. Produk gel yang lain dipotong-potong dengan ukuran kecil, dicuci, dan dikeringkan di dalam *oven*. Selanjutnya gel yang telah kering di-*mixer* dan diayak untuk mendapatkan ukuran 90 mesh. Gel berbentuk silinder digunakan dalam uji *swelling*, sedangkan gel dengan ukuran 90 mesh diperlukan dalam uji adsorpsi dan desorpsi ion pada kopolimer gel menggunakan analisa *Atomic Absorbption*



*Spectrophotometry (AAS).*

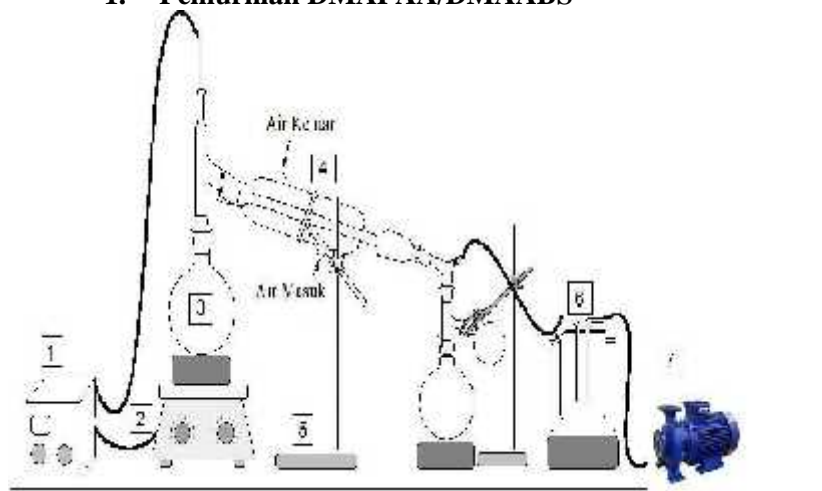
### **III.1 Bahan yang Digunakan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah :

1. Monomer : *N-isopropylacrylamide (NIPAM), N,N-dimethyl acrylamido propyl ammonium propane sulfonate (DMAAPS), N,N-dimethyl acrylamide propyl ammonium butane sulfonate (DMAABS).*
2. Linker : *N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA)*
3. Akselerator: *N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED)*
4. Inisiator : *Ammonium peroxodisulfate (APS)*
5. *N,N-dimethylaminopropylacrylamide (DMAPAA)*
6. *1,3-propanesultone (PS)*
7. *1,4-butanessultone (BS)*
8. *4-methoxyphenol*
9. *Acetonitrile*
10. *Acetone*
11. *Hexane*
12. *Benzene*
13. *Distillate Water*
14. Larutan  $\text{ZnNO}_3$
15. Nitrogen liquid
16. Nitrogen gas

### III.2 Peralatan Penelitian

#### 1. Pemurnian DMAPAA/DMAABS



**Gambar III.2.1** Proses Pemurnian *N,N*-

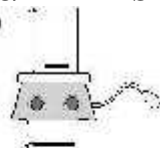
dimethylaminopropylacrylamide DMAPAA

Keterangan Gambar :

1. *Controller*
2. *Heating Mantle*
3. Labu Distilasi
4. Kondensor *Liebig*
5. Statif
6. *Vacuum Trap*
7. Pompa *Vacuum*

## 2. Pembuatan monomer DMAAPS/DMAABS

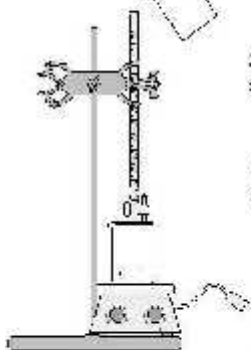
1. Larutan A (DMAPAA 100 gr – *acetoniirid* 200 gr)  
dengan pengadukan 10 menit



2. Larutan B (1,3 Propane sulfone 75 gr  
*acetoniirid* 75 gr) dengan pengadukan 10 menit



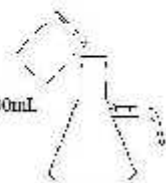
3. Menambahkan tetes demi tetes larutan B ke larutan A  
selama 90 menit suhu 30°C



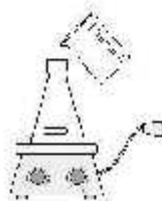
4. Pengadukan larutan pada suhu 10°C  
selama 16 jam



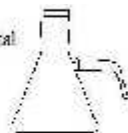
5. Pencucian kristal dengan acetoni 500mL



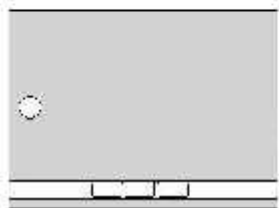
6. Menambahkan acetoni 500 mL dan  
diaduk selama 2 hari pada suhu  
kamar



7. Penyaringan kristal

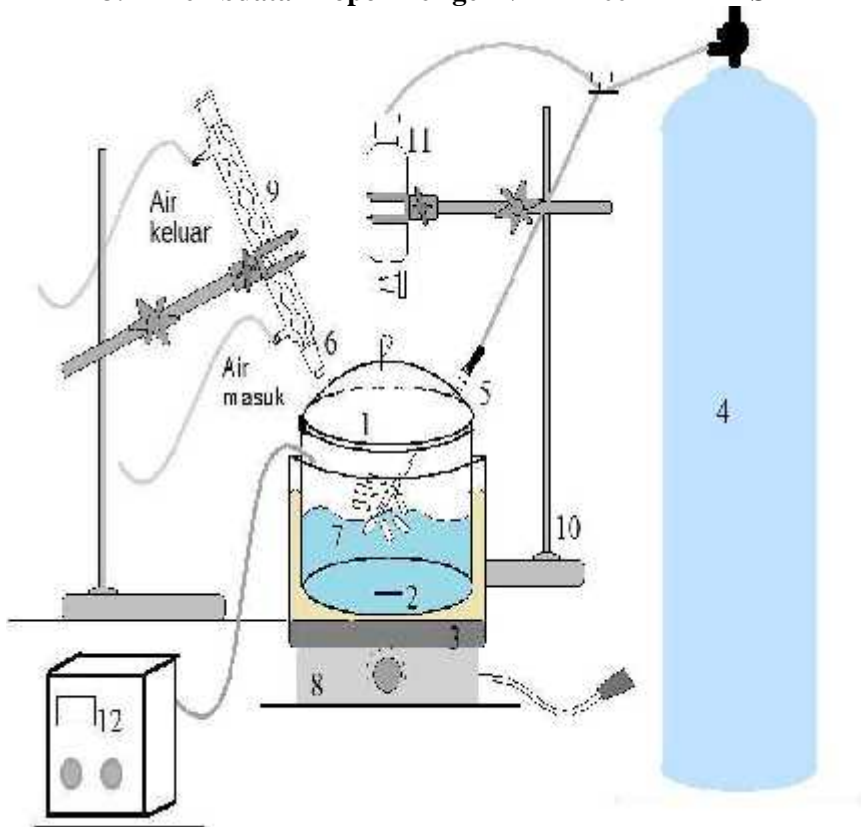


8. Pengeringan DMAAPS pada suhu 50°C  
selama 2 jam



**Gambar III.2.2** Tahapan proses pembuatan monomer DMAAPS

### 3. Pembuatan kopolimer gel NIPAM-*co*-DMAAPS

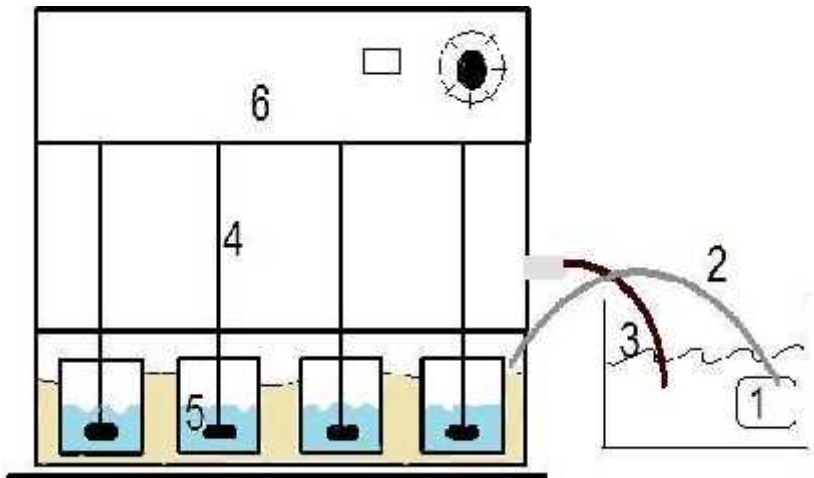


**Gambar III.2.3** Sketsa pembuatan kopolimer gel NIPAM-*co*-DMAAPS

1. Reaktor polimerisasi
2. *Magnetic stirrer*
3. *Water Bath*
4. Tabung N<sub>2</sub>
5. N<sub>2</sub> Inlet
6. Gas Outlet

7. Gas Outlet
8. *Stirrer*
9. Kondensor
10. Statif dan klem holder
11. *Inlet* inisiator

#### 4. *Jar Test*



**Gambar III.2.4** Gambaran peralatan untuk *jar test*

1. Pompa,
2. Input air,
3. Output air,
4. *Stirrer*,
5. Larutan dengan gel,
6. Controller.

### III.3 Prosedur Penelitian

#### 1. Pemurnian *N,N*-dimethylaminopropylacrylamide (DMPAA)

1. Mempersiapkan DMPAA sebanyak 2 x 450 mL

2. Memasukkan DMAPAA kedalam labu leher 2.
  3. Menambahkan padatan 4-methoxyphenol sebanyak 0.5 gram kedalam larutan DMAPAA.
  4. Memulai proses distilasi larutan DMAPAA sehingga diperoleh hasil distilat DMAPAA yang berwarna kuning transparan dengan kondisi operasi suhu 180 dan tekanan vakum.
  5. Produk *raffinate* sebagai residu berwarna kuning pekat
- 2. Pembuatan Monomer *N,N*-dimethyl (acrylamidopropyl) ammonium propane sulfonate (DMAAPS), *N,N*-dimethyl (acrylamidopropyl) ammonium butane sulfonate (DMAABS)**
1. Mempersiapkan DMAPAA sebanyak 100 gram dan *acetonitril* sebanyak 200 gram, kemudian mencampurkan kedua komponen dan diaduk selama 10 menit.
  2. Mempersiapkan *1,3-propane sultone* sebanyak 75 gram dan *acetonitrile* sebanyak 75 gram, kemudian mencampurkan kedua komponen dan diaduk selama 10 menit.
  3. Menambahkan tetes demi tetes larutan PS kedalam larutan DMAPAA selama 90 menit pada suhu 30°C dengan pengadukan
  4. Melakukan pengadukan pada suhu 30°C selama 16 jam sampai terbentuk kristal DMAAPS
  5. Produk presipitasi kristal DMAAPS kemudian dicuci menggunakan larutan acetone 500 mL.
  6. Menambahkan acetone 500 mL pada produk kristal DMAAPS selanjutnya dilakukan pengadukan pada suhu kamar selama 2 hari.
  7. DMAAPS dipisahkan dari larutannya menggunakan *vacuum filter*.
  8. Produk DMAAPS kemudian dikeringkan dalam *vacuum oven* selama 2 jam pada suhu 50°C

9. Produk monomer DMAAPS siap dipergunakan untuk pembuatan kopolimer gel.
10. Untuk pembuatan DMAABS langkah yang dilakukan sama seperti pembuatan monomer DMAAPS hanya berbeda pada reaktan yang digunakan pada DMAABS menggunakan DMAPAA dan BS.

### **3. Pemurnian monomer N-isopropylacrylamide (NIPAM)**

1. Mempersiapkan benzene sebagai solven untuk NIPAM sebanyak 510 mL.
2. Mempersiapkan NIPAM sebanyak 300 gram.
3. Mempersiapkan hexane (non solven untuk NIPAM) sebanyak 10 x dari total larutan (NIPAM+benzene) sebanyak kurang lebih 5 liter.
4. Mempersiapkan 6 buah erlenmeyer berukuran masing-masing 1000 mL.
5. Campurkan benzene dan NIPAM dan lakukan pengadukan sampai NIPAM terlarut homogen.
6. Membagi larutan NIPAM+benzene kedalam 6 buah erlenmeyer yang telah dipersiapkan sebelumnya.
7. Menambahkan hexane kedalam erlenmeyer tersebut sehingga total larutan NIPAM+benzene+hexane sebanyak kurang lebih 1 liter.
8. Menutup erlenmeyer dengan plastik film dan masukkan ke dalam almari pendingin selama 1 hari.
9. Produk kristal NIPAM yang diperoleh kemudian dipisahkan dengan *vacuum filter*
10. Produk kristal NIPAM kemudian dikeringkan kedalam *vacuum oven* selama 2 jam pada suhu 50°C.
11. Produk monomer NIPAM siap dipergunakan untuk pembuatan kopolimer gel.

### **4. Pembuatan kopolimer gel NIPAM-co-DMAAPS, DMAABS, dan DMAAPS**

1. Mempersiapkan monomer DMAAPS/DMAABS dan NIPAM dengan total konsentrasi 1000 mmol/L (total volume larutan 120 mL).
2. Menambahkan *cross-linker* MBAA 30 mmol/L dan akselerator TEMED 10 mmol/L.
3. Melarutkan kedalam *distilled water* dengan total volume 100 mL sehingga diperoleh larutan A.
4. Masukkan larutan kedalam labu leher empat dengan suhu 10°C.
5. *Purging* menggunakan gas N<sub>2</sub> dengan *flowrate* (500 mL/min).
6. Melakukan pengadukan selama 10 menit dengan kecepatan tinggi untuk menghomogenkan larutan.
7. Setelah 10 menit, persiapkan inisiator APS 2 mmol/L dalam 20 mL *distilled water*.
8. Masukkan ke dalam labu inisiator sehingga diperoleh larutan B dan *purging* dengan gas N<sub>2</sub>, kemudian tunggu selama 30 menit.
9. Campurkan kedua larutan A dan larutan B dengan *stirrer* dan tetap mem-*purging* dengan gas N<sub>2</sub>.
10. Menunggu 15 detik hingga tercampur sempurna.
11. Menarik *holder glass silinder* dan naikan kecepatan *stirrer*.
12. Dalam 5 menit kopolimer gel terbentuk, dan reaksi polimerisasi berlangsung selama 6 jam sambil di-*purging* menggunakan N<sub>2</sub>.
13. Memotong silinder gel dengan ukuran 2 x 2 mm, dan memotong kasar gel untuk percobaan adsorpsi.
14. Mencuci gel dengan *distilled water* selama 7 hari dengan mengganti *distilled water* setiap hari.
15. Keringkan gel pada kertas teflon untuk selanjutnya digunakan dalam *experiment* adsorpsi dan desorpsi, dan *swelling* properti.
16. Untuk pembuatan gel homopolimer DMAAPS dan DMAABS langkah langkah yang dilakukan sama



hanya merubah dengan monomer yang bersesuaian.

### III.4 Variabel Penelitian

Variabel – variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Variabel tetap
  - a. Sintesis kopolimer gel dilakukan pada temperatur 10 °C
  - b. Konsentrasi total monomer adalah 1000 mmol/L
  - c. Konsentrasi larutan ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ): 10 mmol/L
2. Variabel Input
  - a. Konsentrasi *cross-linker* (MBAA) : 10 mmol/L dan 30 mmol/L
  - b. Suhu adsorpsi dan desorpsi : 10 °C, 30 °C, 50 °C, 70 °C
  - c. Komposisi monomer : NIPAM 800 mmol/L dan DMAAPS 200 mmol/L, DMAAPS 500 mmol/L, DMAABS 500 mmol/L
3. Variabel Respon
  - ) Adsorpsi dan desorpsi ion pada gel |
  - ) Swelling degree gel DMAAPS, gel DMAABS, dan kopolimer gel|
  - ) Reversibilitas dari kopolimer gel.|

### III.5 Karakterisasi Hasil Penelitian|

#### 1. Uji *Swelling degree* (SD)

*Swelling degree* (SD) dilakukan dengan memasukkan silinder gel yang diameternya telah diukur dengan *milimeter block* pada suhu 70 °C dan dibiarkan selama 12 jam untuk mengembang dan mencapai *equilibrium swelling*. Kemudian diameter gel diukur kembali dengan menggunakan *milimeter block*. Suhu larutan untuk penelitian ini adalah pada suhu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C. *Swelling degree* dihitung menggunakan persamaan 3.1

$$\text{Swelling Degree} = \frac{d_{\text{swell}}^3}{d_{\text{dry}}^3} \quad 3.1$$

Dimana  $d_{\text{swell}}$  menunjukkan diameter gel yang telah mencapai *equilibrium swelling* pada suhu tertentu (*diameter of swollen gel*) sedangkan  $d_{\text{dry}}$  menunjukkan diameter gel kering (*dry gel*).

## 2. Uji Adsorpsi / Desorpsi

Pada penelitian ini, larutan yang digunakan pada proses adsorpsi dan desorpsi adalah  $\text{ZnNO}_3$ . Satu gram kopolimer gel ditambahkan ke dalam gelas botol yang berisi 20 mL larutan *aqueous* dengan konsentrasi yang diinginkan. Gelas botol kemudian diletakkan di dalam *waterbath* yang disertai pengadukan selama 12 jam pada suhu yang diinginkan untuk mencapai kondisi adsorpsi *equilibrium*. Untuk menghitung konsentrasi kation maupun anion di dalam larutan setelah proses adsorpsi dan desorpsi, gel dipisahkan dari larutan dengan *sentrifuge* selama 10 menit. Kemudian gel difiltrasi dengan *syringe filter*. Untuk uji desorpsi dilakukan dengan memasukkan gel hasil adsorpsi yang sudah dikeringkan sebelumnya ke dalam larutan yaitu  $\text{ZnNO}_3$  dan dilanjutkan dengan pengadukan selama 12 jam pada suhu tetap, sehingga didapatkan larutan akhir dengan metode yang sama pada eksperimen adsorpsi.

Jumlah ion yang teradsorpsi ke dalam gel dihitung dari konsentrasi kation dan anion sebelum dan sesudah proses adsorpsi dengan menggunakan persamaan 3.2,

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad 3.2$$

Sementara untuk menghitung jumlah ion yang terdesorpsi ke dalam distilled water menggunakan persamaan 3.3,

$$Q = \frac{(C - C_0)V}{m} \quad 3.3$$

dimana  $Q$  adalah jumlah kation atau anion yang teradsorpsi atau yang terdesorpsi,  $C_0$  adalah konsentrasi dari ion dalam larutan sebelum proses adsorpsi atau desorpsi,  $C$  adalah konsentrasi dari

ion dalam larutan setelah proses adsorpsi atau desorpsi,  $V$  adalah volume larutan, and  $m$  adalah berat *dry* gel ( 90 mesh). Konsentrasi ion ditentukan dengan menggunakan analisa *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS).

### 3. Uji FTIR

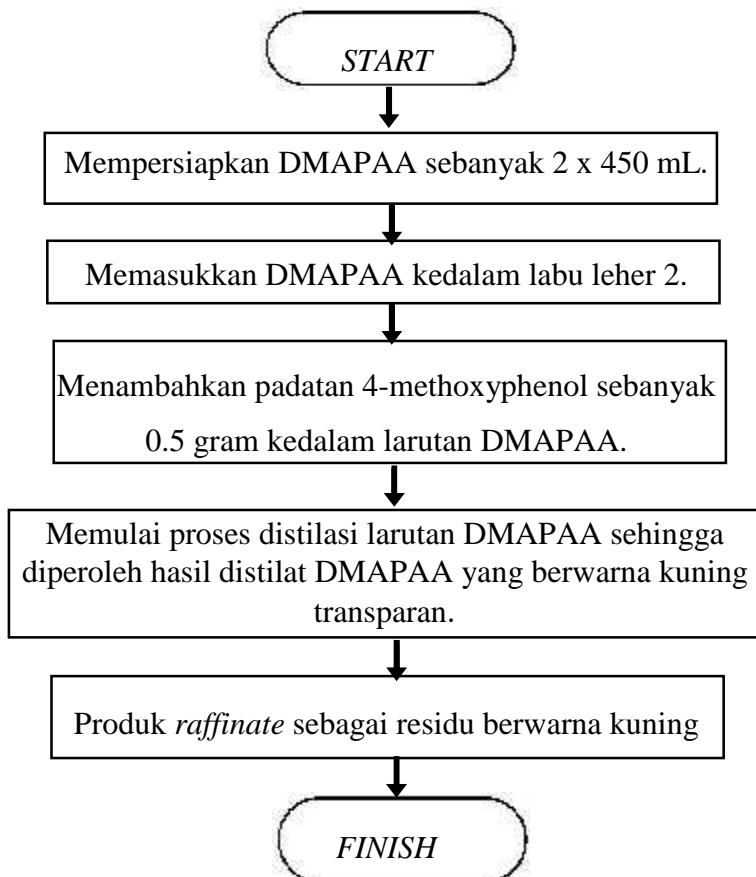
*Fourier-transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) dilakukan dengan tujuan mengidentifikasi gugus fungsional dalam senyawa. Pertama mempersiapkan NIPAM, DMAAPS, dan gel kering yang selanjutnya akan di teliti menggunakan *spectrofotometri infrared*. Pada uji ini diperoleh data *wavenumbers* ( $\text{cm}^{-1}$ ) dimana dari data tersebut kita dapat mengidentifikasi gugus fungsional dalam senyawa tersebut sesuai dengan data *range* gugus fungsi yang tersedia.

### 4. Uji Reversibility

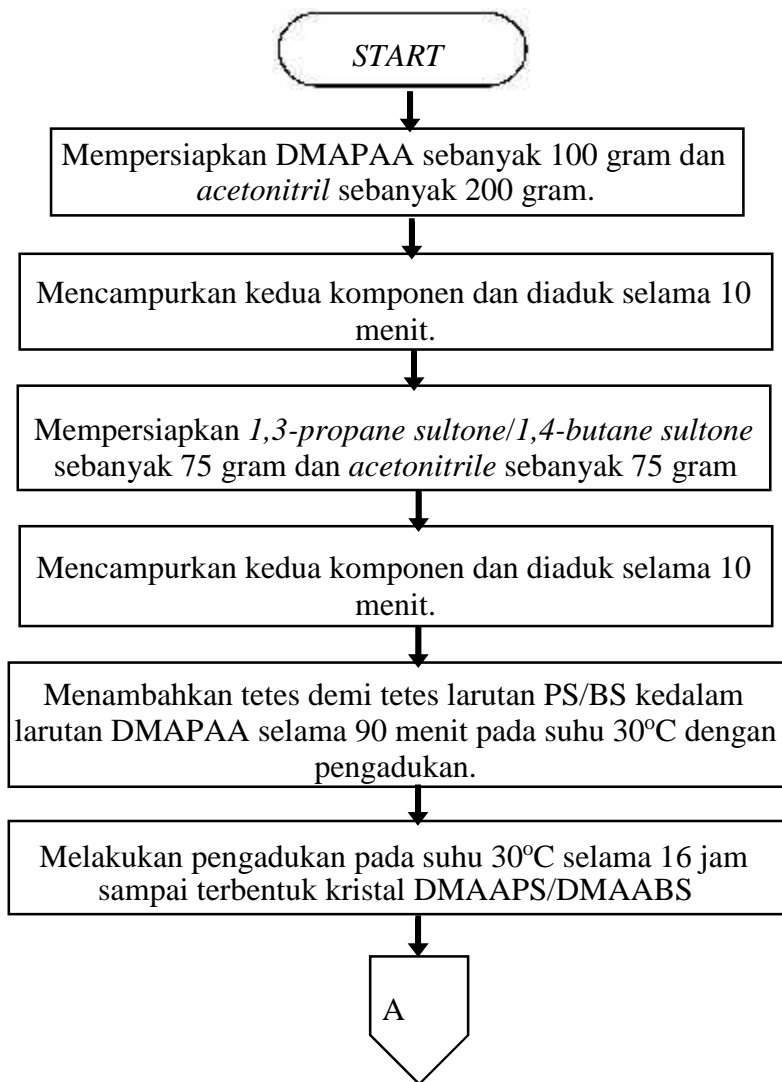
Pada pengujian ini menggunakan metode yang sama dengan metode adsorpsi. Uji desorpsi dilakukan dengan memasukkan *crush* gel hasil adsorpsi yang sudah dikeringkan sebelumnya ke dalam larutan  $\text{ZnNO}_3$  dengan konsentrasi larutan 10 mmol/L. Kemudian dilakukan pengadukan selama 12 jam pada suhu yang diinginkan. Untuk menghitung konsentrasi ion di dalam larutan setelah proses adsorpsi dan desorpsi, gel dipisahkan dari larutan dengan *sentrifuge* selama 10 menit. Kemudian gel difiltrasi dengan *syringe filter*. Gel kemudian dengan oven untuk digunakan kembali dalam metode adsorpsi. Tahap ini dilakukan terus menerus hingga gel tidak mampu untuk mengadsorb ion lagi atau nilai adsorpsi maupun desorpsinya sangat kecil.

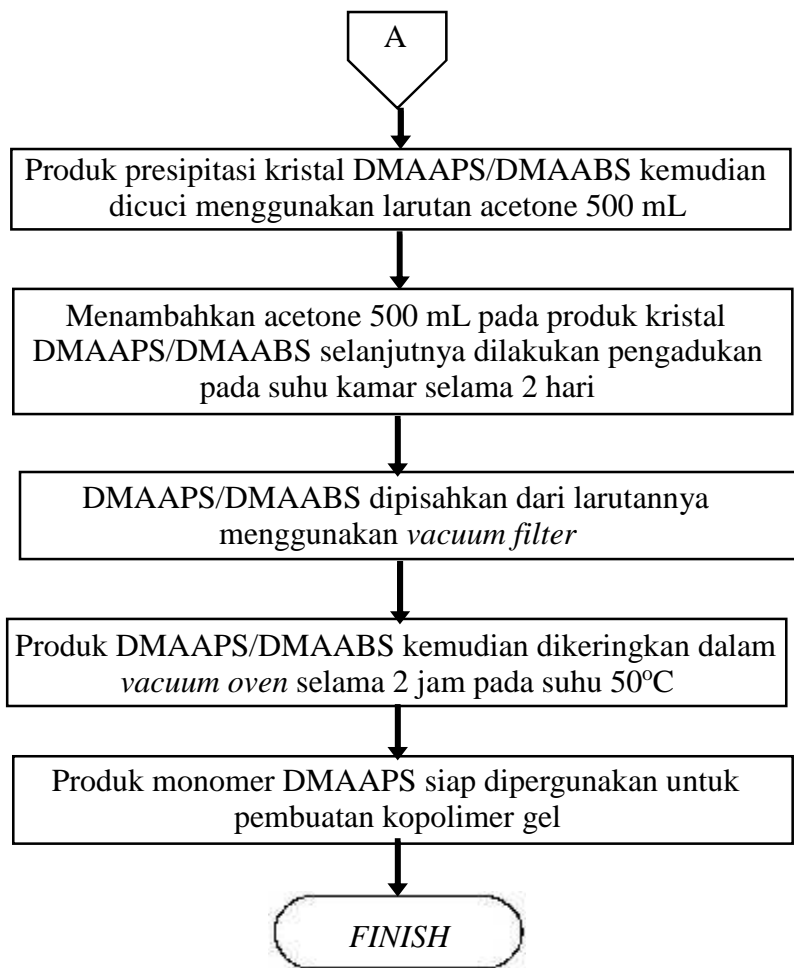
### III.6 Diagram Blok Penelitian

#### 1. Pemurnian DMAPAA

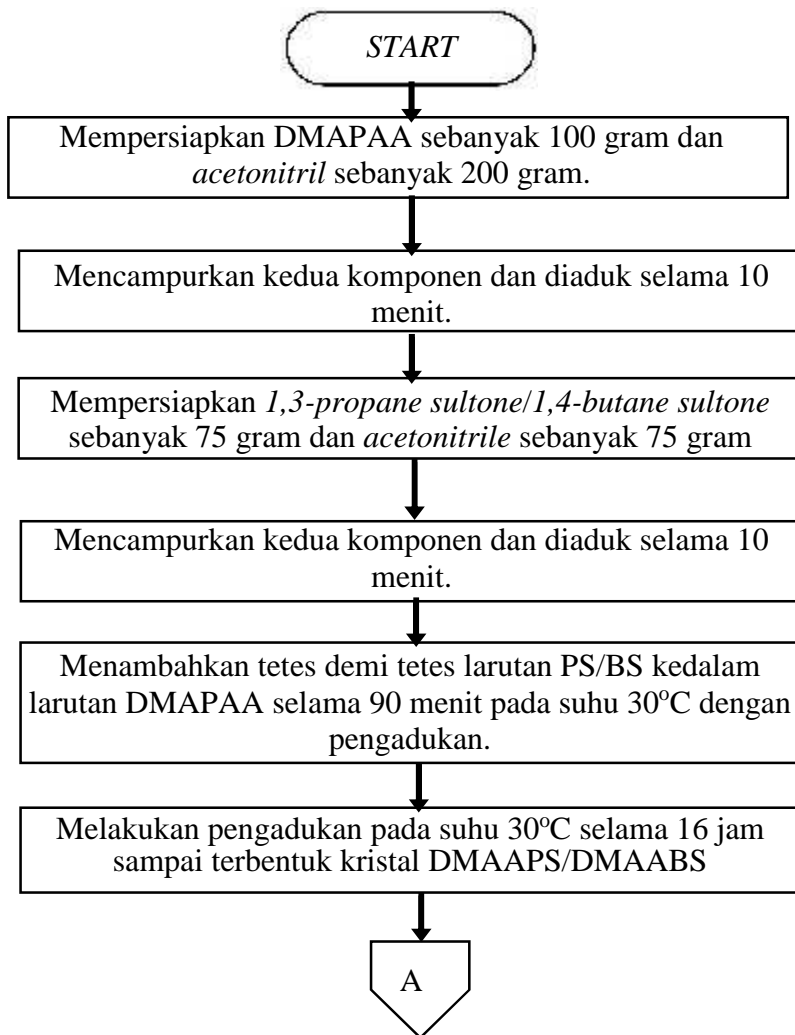


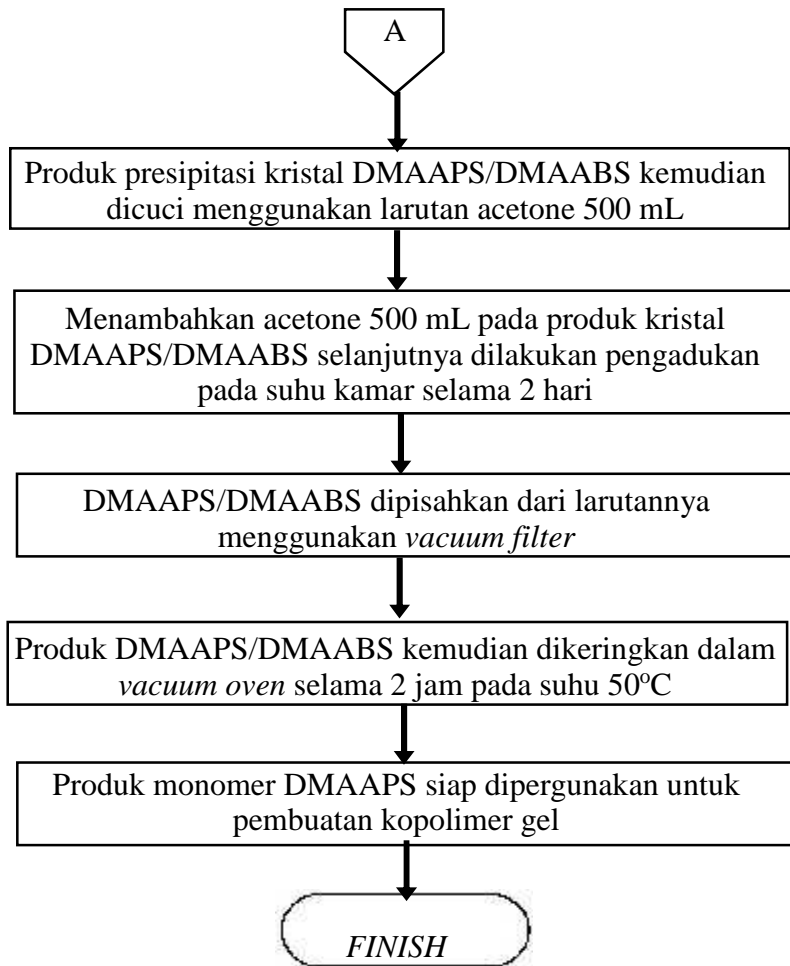
## 2. Pembuatan monomer DMAAPS/DMAABS





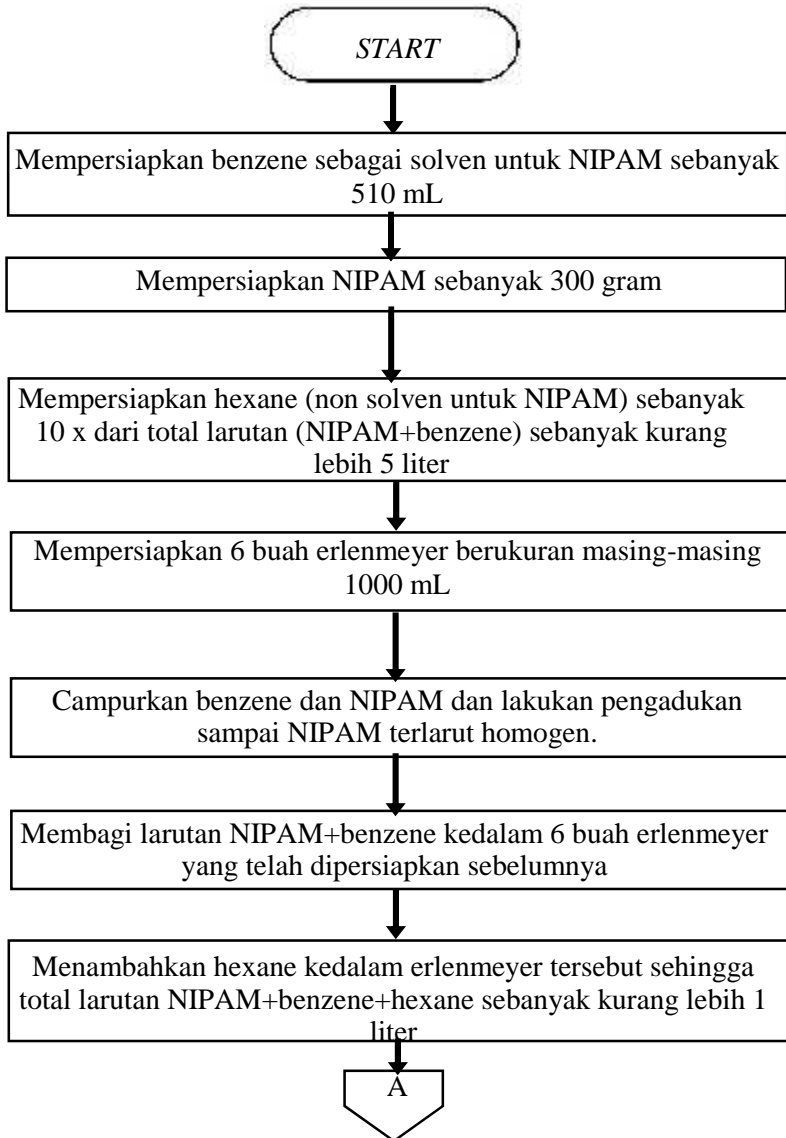
### 3. Pembuatan monomer DMAAPS/DMAABS

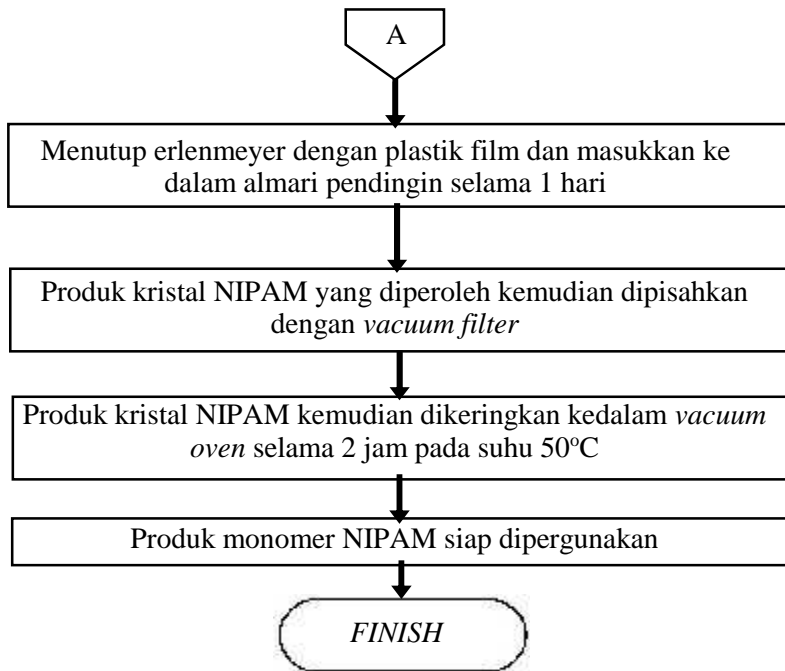




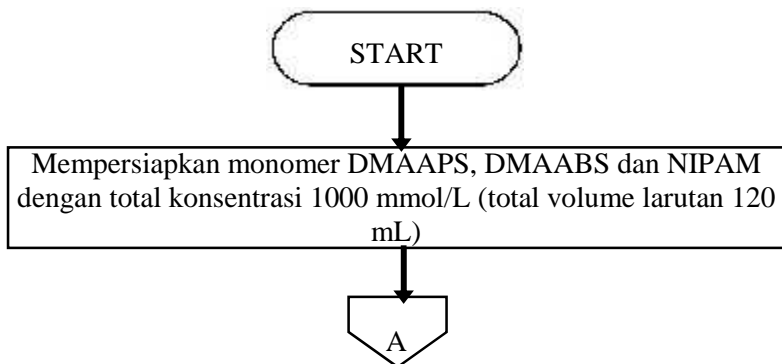


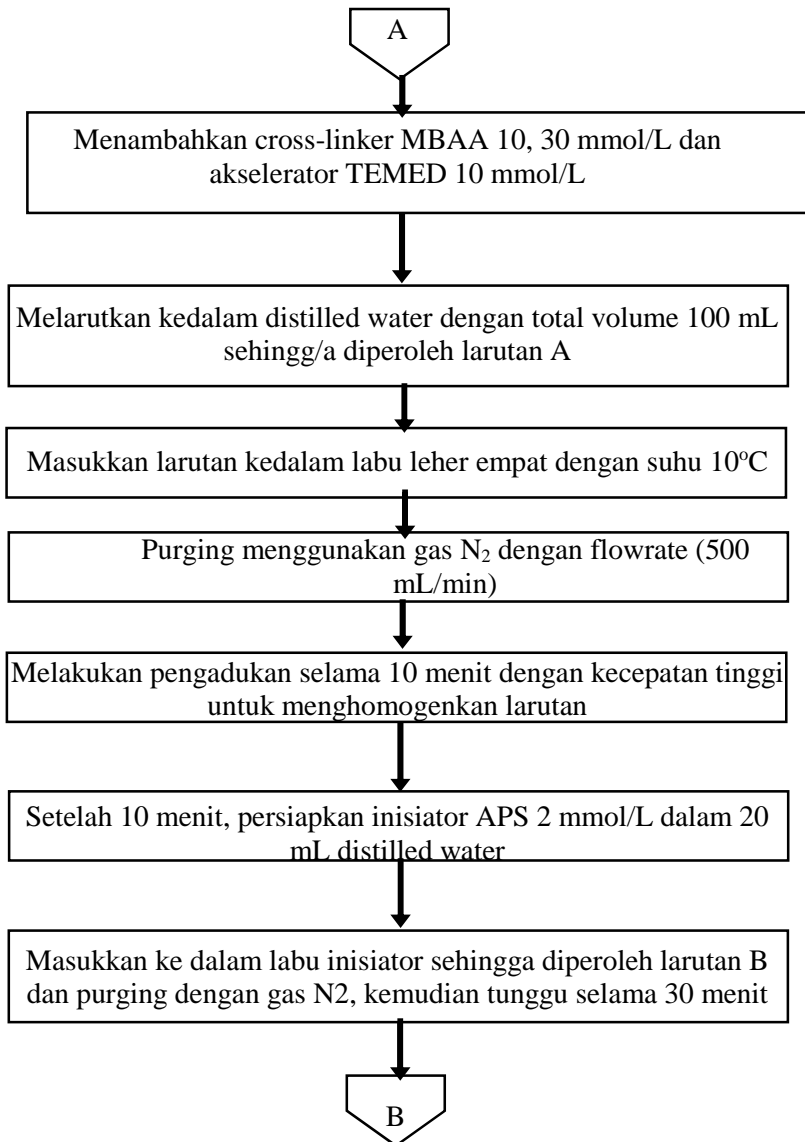
### 3. Pemurnian monomer NIPAM

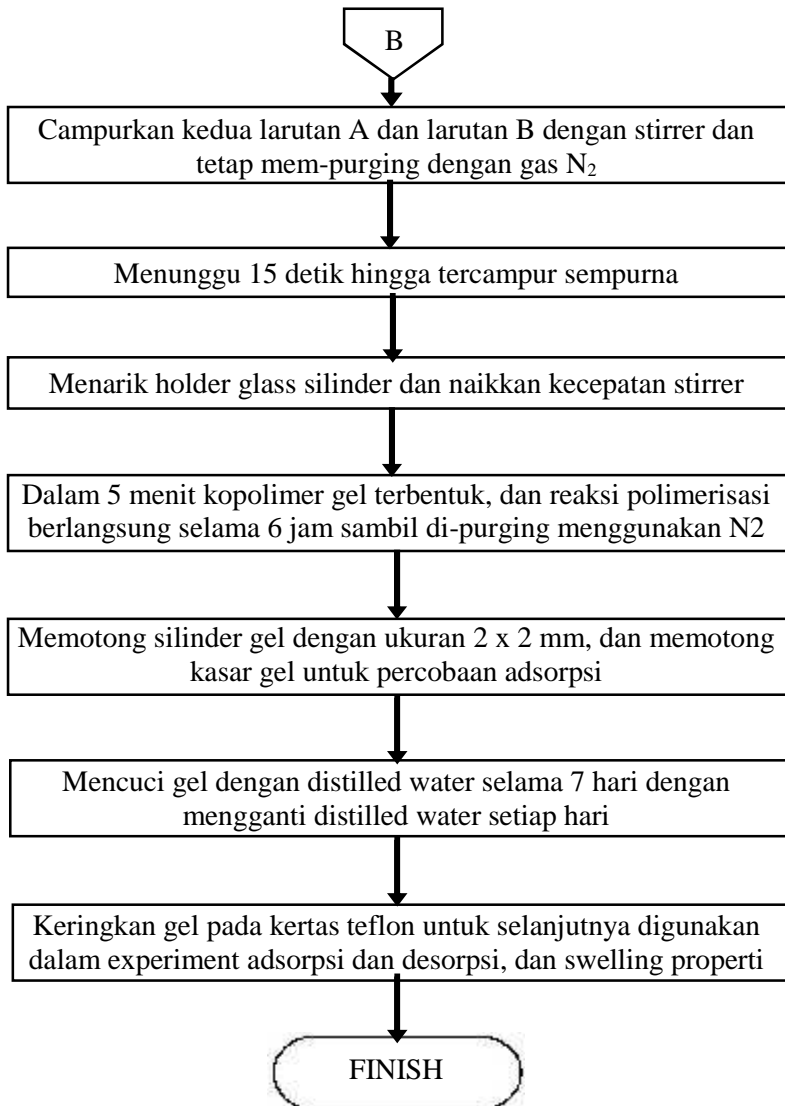




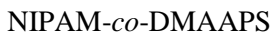
#### 4. Pembuatan kopolimer gel NIPAM-co-DMAAPS gel





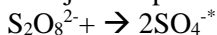


#### IV.1 Analisa *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

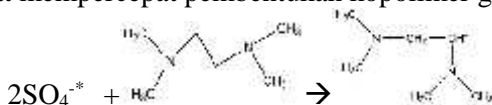


47

Reaksi yang terjadi didalam reactor adalah sebagai berikut. APS akan terdekomposisi menjadi ammonia dan ion persulfate. Persulfate yang terlepas akan terdekomposisi lebih lanjut menjadi sulfat radikal seperti yang ditunjukkan pada reaksi dibawah ini.

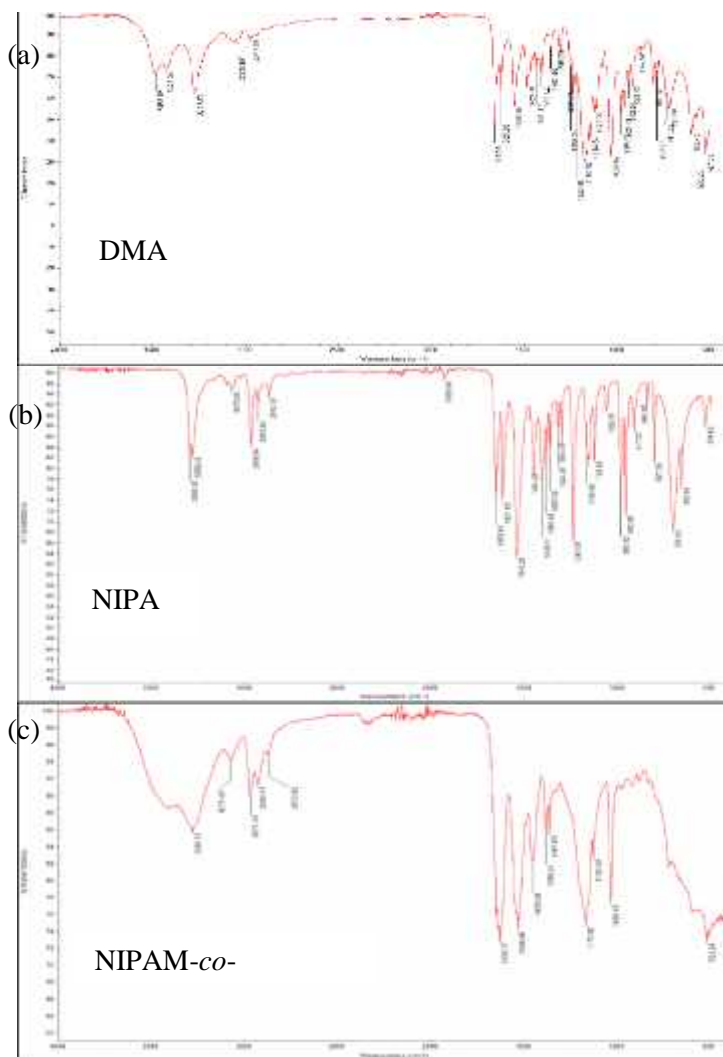


Ion  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  radikal akan mengambil 1 atom hydrogen pada TEMED sehingga TEMED menjadi radikal bebas. Penggunaan TEMED sendiri dapat mempercepat pembentukan kopolimer gel.



Temed yang teraktifasi akan menyerang gugus vinyl pada NIPAM, DMAAPS, dan MBAA membentuk kopolimer gel seperti pada **Gambar IV.1.1**. Pada Gambar IV.1.1 struktur molekul berwarna merah, ungu, hitam, dan biru berturut turut adalah TEMED, NIPAM, DMAAPS, dan MBAA (Giz et al, 2001).

Spektroskopi Infra Merah (IR) merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75 – 1000  $\mu\text{m}$  atau pada bilangan gelombang 13000–10  $\text{cm}^{-1}$ . Satuan  $\text{cm}^{-1}$  dikenal sebagai wavenumber (1/wavelength) yang merupakan ukuran unit untuk frekuensi. Prinsip kerja dari spektrofotometer infra merah dengan interaksi energi dengan suatu materi. Analisa ini dilakukan untuk mengetahui adanya gugus–gugus fungsi penyusun monomer NIPAM dan DMAAPS, juga NIPAM-*co*-DMAAPS gel. Analisa ini digunakan daerah radiasi infra merah tengah dari panjang gelombang 4000  $\text{cm}^{-1}$  sampai 500  $\text{cm}^{-1}$  (Ningrum, 2015).



**Gambar IV.1.2** Spektrum infra merah: (a) *N,N'*-dimethyl(acrylamidopropyl)ammonium propane sulfonate (DMAAPS); (b) *N*-isopropylacrylamide (NIPAM); (c) NIPAM-co-DMAAPS gel.

**a. Uji FTIR pada DMAAPS**

Monomer DMAAPS disiapkan dengan mereaksikan antara *N,N*-dimethylaminopropylacrylamide (DMAAPAA) yang telah dimurnikan sebelumnya dengan distilasi vakum, dan acetonitril serta 1,3-propane sultone (PS) yang disertai dengan pengadukan selama 16 jam. **Gambar IV.1.2 (a)** menunjukkan hasil analisa FTIR dari DMAAPS. Pada panjang gelombang  $3273,19\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan N–H. Ikatan C–H ditunjukkan pada panjang gelombang infra merah sebesar  $2973,63\text{ cm}^{-1}$ . Sedangkan pada panjang gelombang  $1662,61\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan C=O. Ikatan S=O ditunjukkan pada panjang gelombang sebesar  $1226,06\text{ cm}^{-1}$ . Panjang gelombang sebesar  $1180,57\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan C–N. Ikatan vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) dapat dilihat pada panjang gelombang  $980,47\text{ cm}^{-1}$ . Gugus ini sesuai dengan ikatan penyusun dari DMAAPS yang terlihat pada **Gambar IV.1.1**.

**b. Uji FTIR pada NIPAM**

Hasil analisa *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) dari pemurnian NIPAM dengan menggunakan metode rekristalisasi (Klaus Tauer, 2009). NIPAM memiliki ikatan N–H, C–H, C=O,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ , C–C, dan C–N yang jelas terlihat pada **Gambar IV.1.1**. Pada panjang gelombang  $3280,15\text{ cm}^{-1}$  menunjukan ikatan N–H. Ikatan C–H ditunjukkan pada daerah panjang gelombang  $2968,84\text{ cm}^{-1}$ . Sedangkan pada panjang gelombang  $1655,69\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan C=O. Ikatan  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  terlihat pada panjang gelombang  $1385,48\text{ cm}^{-1}$ . Pada panjang gelombang  $1243,05\text{ cm}^{-1}$  terdapat ikatan C–C. Untuk ikatan C–N dapat dilihat pada panjang gelombang  $1169,06\text{ cm}^{-1}$ . Dan pada panjang gelombang  $960,68\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ).

**c. Uji FTIR pada NIPAM-co-DMAAPS gel**

NIPAM-co-DMAAPS gel terbentuk melalui reaksi polimerisasi radikal bebas. **Gambar IV.1.2 (c)** menunjukkan



hasil analisa spektrofotometri sinar infra merah dari NIPAM-*co*-DMAAPS gel dengan konsentrasi NIPAM 800 mmol/L dan DMAAPS sebesar 200 mmol/L. Ikatan N–H ditunjukkan pada panjang gelombang 3281,77  $\text{cm}^{-1}$ . Pada panjang gelombang mencapai titik 1633,77  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan C=O. Ikatan C–N bisa dilihat pada panjang gelombang 1170,80  $\text{cm}^{-1}$ . Sedangkan ikatan S=O ditunjukkan pada panjang gelombang 1330,50  $\text{cm}^{-1}$ .

Perbedaan gugus fungsi masing-masing penyusun monomer maupun kopolimer gel terlihat pada keberadaan gugus vinil  $\text{CH}_2=\text{CH}$  yang akan menentukan keberhasilan dari reaksi kopolimer tersebut. Ikatan vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) terletak pada rentang panjang gelombang antara 950 sampai 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Joseph dkk, 1987). Pada NIPAM ikatan vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) terlihat pada panjang gelombang 960,68  $\text{cm}^{-1}$  (**Gambar IV.1.2 (b)**). Pada DMAAPS, ikatan vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) juga terlihat pada panjang gelombang 980,47  $\text{cm}^{-1}$  (**Gambar IV.1.2 (a)**). Namun pada hasil analisa FTIR dari NIPAM-*co*-DMAAPS gel (**Gambar IV.1.2 (c)**) tidak terdapat *peak* yang menunjukkan ikatan  $\text{CH}_2=\text{CH}$ . Hal ini mengindikasikan keberhasilan reaksi kopolimerisasi antara NIPAM dan DMAAPS dalam membentuk NIPAM-*co*-DMAAPS gel.

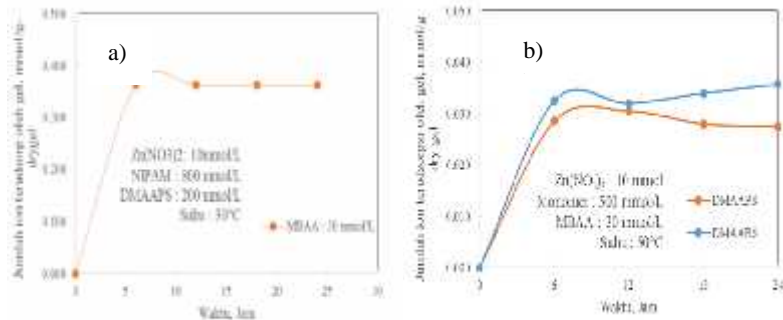
## IV.2. Adsorpsi Ion pada Gel

Adsorpsi dapat didefinisikan sebagai suatu pengikat reversibel molekul dan atom dari fase gas dan cairan pada permukaan, media adsorben yang sangat berpori. Sedangkan proses yang sebaliknya biasa disebut dengan desorpsi. Dalam adsorpsi, daya serap terakumulasi pada adsorben yang kemudian dimuat dengan adsorbat (Ullmann, 2005).

Pada gel poli(DMAAPS) dan poli(DMAABS) konsentrasi monomer yang digunakan hanya 500 mmol/L, hal ini disebabkan oleh kelarutan DMAABS yang rendah pada konsentrasi tinggi. Oleh karena itu konsentrasi DMAAPS mengikuti konsentrasi DMAABS untuk mempermudah analisa (Ningrum, 2015).

Pada penelitian adsorpsi dan desorpsi ini menggunakan *crush gel* dengan kisaran ukuran 90  $\mu\text{m}$ . Uji adsorpsi dilakukan dengan menggunakan larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sebesar 10 mmol/L dimana pada penelitian sebelumnya (Dewitasari dan Mulyadi, 2015) didapatkan nilai adsorpsi dan desorpsi yang optimal pada konsentrasi tersebut. Sedangkan untuk uji desorpsi dilakukan dengan menggunakan gel hasil desorpsi dan dilakukan dengan metode yang sama dengan adsorpsi.

#### IV.2.1. Pengaruh Waktu Terhadap Adsorpsi Gel

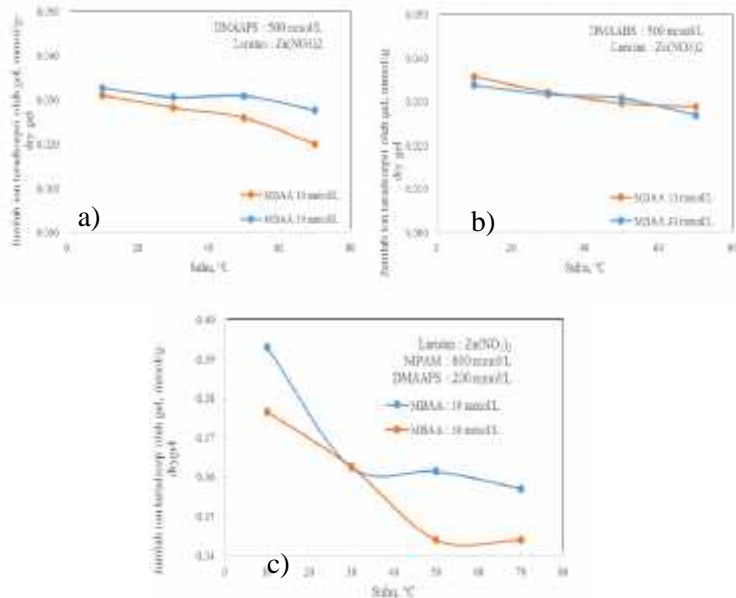


**Gambar IV.2.1** Pengaruh waktu terhadap kemampuan adsorpsi dari a) NIPAM-co-DMAAPS, b) DMAAPS dan DMAABS gel pada suhu 50°C.

**Gambar IV.2.1** adalah grafik hubungan antar waktu adsorpsi gel dengan besarnya jumlah adsorpsi ion  $\text{Zn}^{2+}$  pada larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dalam rentang waktu 0 – 24 jam. Grafik ini bertujuan mengetahui waktu NIPAM-co-DMAAPS gel dalam mencapai equilibrium adsorpsi di dalam larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Pada 6 jam pertama jumlah ion  $\text{Zn}^{2+}$  yang teradsorpsi meningkat secara signifikan, kemudian 6 – 12 jam sedikit mengalami penurunan selanjutnya konstan. Hal ini dikarenakan, pada waktu 6 jam pertama gradient konsentrasi antara kopolimer gel dan larutan besar sehingga *driving force* perpindahan massa sebelum 6 jam lebih besar dari pada *driving force* saat diatas 6 jam. Ketika waktu

lebih dari 6 jam gradien konsentrasi menurun dikarenakan adanya ion yang teradsorpsi oleh gel maka laju perpindahan massa menjadi semakin lambat hingga akhirnya didapatkan kondisi *equilibrium*. Dari hasil diatas ditentukan waktu untuk kopolimer gel dalam mencapai *equilibrium* adsorpsi yaitu diatas 12 jam yang nanti akan digunakan pada eksperimen selanjutnya (Ningrum, 2015).

#### IV.2.2. Pengaruh Suhu Terhadap Adsorpsi Gel



**Gambar IV.2.2** Pengaruh suhu terhadap kemampuan adsorpsi dari a) DMAAPS, b) DMAABS, dan c) Kopolimer gel NIPAM-co-DMAAPS.

**Gambar IV.2.2** menunjukkan hasil adsorpsi homopolimer dan kopolimer gel. Pada gambar **IV.2.2 a), b)** dan **c)** jumlah ion yang teradsorpsi oleh gel menurun seiring dengan bertambahnya suhu. Naiknya suhu akan melemahkan ikatan antara ion dengan grup bermuatan pada gel ( $N^+$  dan  $SO_3^-$ ) sehingga ikatan dalam gel lebih

didominasi oleh ikatan *intra-group*, *inter-chain*, dan *intra-chain*. Jumlah ion teradsorpsi oleh gel DMAAPS dengan konsentrasi *cross-linker* yang tinggi akan melemahkan kemampuan gel dalam mengadsorpsi ion. Hal tersebut dikarenakan network yang terbentuk lebih padat. Hal tersebut membatasi kemampuan gel untuk mengembang dan menyusut. Saat gel mengembang, kemampuan *swelling* dari gel terbatas oleh *network* yang terbentuk dari polimer dan *cross-linker* sehingga jarak antar *charged group* menjadi lebih dekat. Sedangkan bila konsentrasi *cross-linker* rendah, gel akan memiliki fisik yang lebih fleksibel. Sifat tersebut mempengaruhi kemampuan gel ketika *swelling* dikarenakan sifat fisiknya lebih fleksibel gel dapat mengembang lebih baik sehingga jarak antar grup bermuatan semakin besar. Jarak antar grup bermuatan yang semakin berdekatan akan mempermudah terjadinya ikatan *intra-group* (Ningrum, 2014).

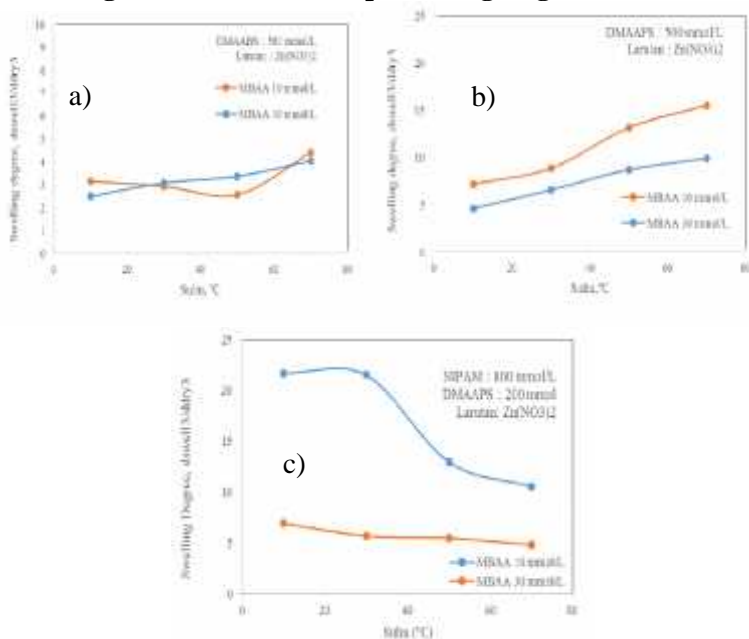
Adsorpsi ion pada DMAABS gel ditunjukkan pada **Gambar IV.2.2 c)**. Pada gambar diatas dapat dilihat bahwa adsorpsi gel DMAABS lebih besar dari pada adsorpsi ion pada gel DMAAPS. Hal ini sesuai dengan hipotesa awal dimana jarak antar gugus bermuatan yang lebih jauh akan memperlemah ikatan antar gugus bermuatan dan meningkatkan interaksi antar ion larutan dan gugus bermuatan dalam gel. Pada gel dengan konsentrasi *cross-linker* yang rendah dan tinggi tidak memiliki perbedaan yang signifikan. Hal ini disebabkan oleh sifat dari DMAABS sendiri, dimana poli(DMAABS) memiliki sifat hidrofobik (Ning, 2013). Karena gel bersifat lebih hidrofobik maka permeabilitas dari gel rendah sehingga larutan sulit untuk menembus masuk kedalam gel. Ikatan antar muatan dalam gel dengan *methylene spacer* yang lebih panjang tidak mempengaruhi fleksibilitas dari grup bermuatan (Weers, 1991). Antara dua grup bermuatan dari molekul carboxybetaine dengan *methylene spacer* kurang dari 3 memiliki nilai  $pK_a$  lebih rendah bila dibandingkan dengan molekul yang memiliki *methylene spacer* lebih dari 3, hal tersebut mengindikasikan bahwa carboxybetaine dengan *methylene spacer*  $<3$  mempunyai kemampuan lemah untuk berinteraksi dengan air

dibandingkan carboxybetaine yang memiliki methylene spacer  $>3$ . Selain itu antara 2 *charged groups* pada 1 molekul zwitterion yang dipisahkan oleh *methylene spacer*  $>4$  tidak saling mempengaruhi 1 dengan yang lainnya sedangkan pada zwitterion yang *charged groups* dipisahkan oleh *methylene spacer*  $<3$ , *charged groups* pada molekul yang sama lebih interaktif mempengaruhi satu dengan yang lainnya (Shao, 2013). Melihat kesamaan dari sulfobetaine dan carboxybetaine maka dapat diperkirakan bahwa sulfobetaine dengan methylene spacer  $>3$  (dalam hal ini DMAABS) lebih mudah untuk berikatan dengan air sehingga menghambat ion-ion  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  berikatan dengan gugus bermuatan ( $\text{N}^+$  dan  $\text{SO}_3^-$ ). Poli(DMAABS) sendiri memiliki formasi pasangan *inter-chain* yang efektif pada *charged groups* yang ada di dalam sulfobetaine. Karena ikatan *inter-chain* yang terjadi sangat kuat, perbedaan *cross-linker* tidak memberikan efek yang signifikan pada adsorpsi ion oleh gel (Ning, 2013).

Akan tetapi kemampuan adsorpsi dari ion dipengaruhi oleh suhu dimana seiring meningkatnya suhu interaksi ion dalam larutan dan gugus gugus bermuatan akan melemah. Pada NIPAM-co-DMAAPS gel kopolimerisasi meningkatkan kemampuan adsorpsi dari gel hingga 10 kali lipat seperti yang terlihat pada **Gambar IV.2.2a**). Peningkatan nilai adsorpsi disebabkan karena adanya NIPAM yang bertindak sebagai pemisah antar molekul DMAAPS. NIPAM yang merupakan polimer thermosensitive akan mengalami *swelling* pada suhu rendah sehingga saat NIPAM mengembang, jarak antar molekul DMAAPS akan bertambah dan ikatan intra-chain, inter-chain dan intra-group akan berkurang. Dengan berkurangnya ikatan ikatan tersebut, gugus gugus bermuatan yang tidak berikatan dapat mengikat ion ion yang ada dalam larutan. Dapat dilihat pada gambar diatas kemampuan adsorpsi dari kopolimer gel bergantung oleh suhu dimana seiring bertambahnya suhu kemampuan adsorpsinya akan berkurang. Pada suhu tinggi kemampuan adsorpsi dari gel rendah, hal ini dikarenakan adanya kenaikan suhu yang melemahkan interaksi antar ion larutan dan gugus gugus bermuatan di dalam gel. Selain

itu berkurangnya kemampuan gel untuk mengadsorp ion disebabkan oleh gel yang mengalami *shrinking* pada suhu yang tinggi sehingga gel menjadi lebih padat. Saat *shrinking* ion ion di dalam gel akan didesak keluar karena adanya ikatan inter-chain, intra-chain, dan intra-group. Selain itu thermal motion juga dapat melemahkan kekuatan ikatan antar ion (Ningrum, 2015).

### IV.3 Pengaruh Suhu Terhadap Swelling Degree

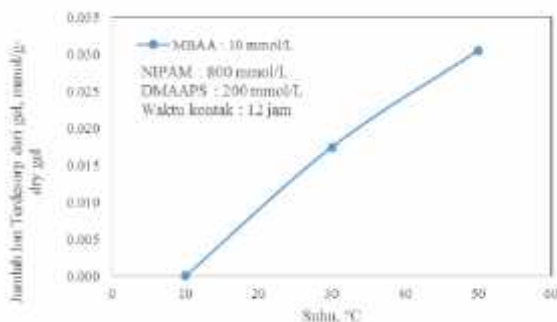


**Gambar IV.3.1.** Pengaruh suhu terhadap *swelling degree* a) DMAAABS, b) DMAAAPS, dan c) kopolimer gel NIPAM-co-DMAAAPS gel.

Pengaruh suhu pada *swelling degree* dari gel ditunjukkan pada **Gambar IV.3.1**. Untuk DMAAAPS dan DMAAABS nilai *swelling degree* dari gel akan naik seiring dengan naiknya suhu. Hal ini disebabkan oleh sifat materialnya dimana DMAAAPS dan

DMAABS memiliki UCST  $>50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . *Swelling degree* dari gel NIPAM-co-DMAAPS turun seiring dengan kenaikan suhu. Hal ini disebabkan karena NIPAM adalah monomer dengan konsentrasi yang paling besar sehingga sifat dari kopolimer akan condong ke arah NIPAM. Semakin tinggi konsentrasi *cross-linker* pada *swelling degree* dari gel maka nilai *swelling degree* akan meningkat, hal ini dapat dilihat pada gel DMAAPS dan NIPAM-co-DMAAPS gel. Konsentrasi *cross-linker* yang tinggi menyebabkan gel menjadi kaku. Karena polimer dalam bentuk gel, ketika rantai mengalami *swelling* seluruh network akan mengalami *swelling*. Akan tetapi karena adanya *cross-linker* kemampuan *swelling* dari gel terhambat karena *cross-linker* yang digunakan tidak bersifat *thermosensitif*. Pada DMAABS *cross-linker* tidak memberikan pengaruh yang signifikan. Hal ini dikarenakan ikatan antar molekulnya yang kuat dan banyaknya ikatan inter-chain yang ada dalam DMAAPS sehingga rantai polimernya mengalami *entanglement* (Ning, 2013).

#### IV.4 Uji Desorpsi NIPAM-co-DMAAPS Gel

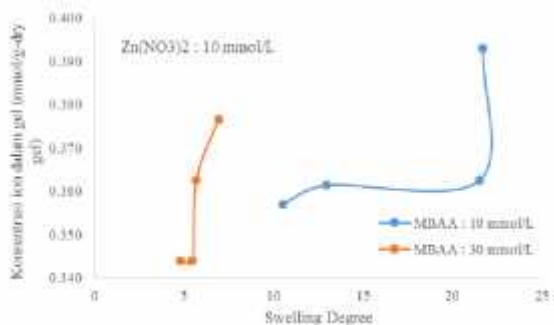


**Gambar IV.4.1.** Pengaruh suhu terhadap desorpsi ion NIPAM-co-DMAAPS gel. Dengan mengkopolimerisasikan DMAAPS dengan NIPAM.

Pengaruh suhu terhadap kemampuan desorpsi dari gel ditunjukkan pada **Gambar IV.4.1**. Pada grafik diatas dapat

diketahui bahwa kemampuan desorpsi dari gel naik seiring dengan naiknya suhu. Pelepasan ion di dalam gel pada suhu yang lebih tinggi disebabkan oleh adanya *thermal motion* yang melemahkan ikatan antar ion larutan dan *charged groups* dalam gel. Selain itu gel juga menyusut sehingga jarak antar gugus gugus bermuatan lebih pendek, karena jarak yang lebih pendek tersebut ion larutan akan keluar dari gel dan gugus gugus yang berdekatan akan membentuk ikatan inter-chain, intra-chain, dan intra-group. Nilai tertinggi dari uji desorpsi tercapai saat suhu 50°C.

#### IV.5 Hubungan *Swelling Degree* dengan Kemampuan Adsorpsi Gel.



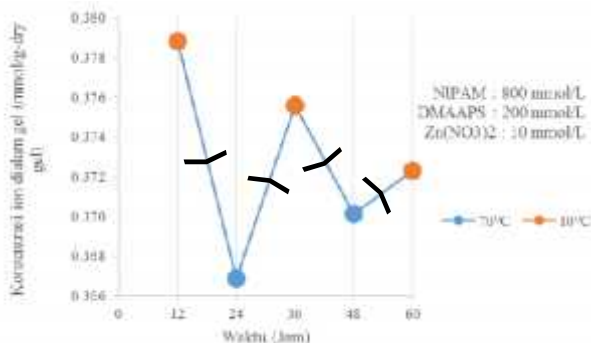
**Gambar IV.5.1.** Hubungan antara *swelling degree* dengan adsorpsi NIPAM-co-DMAAPS gel.

Dari **Gambar IV.5.1.** dapat diketahui hubungan antara swelling degree dan kemampuan adsorpsi dari gel. Untuk gel homopolimer DMAAPS dan DMAABS nilai swelling degree turun seiring dengan naiknya kemampuan adsorpsi dari gel. Hal ini menunjukkan pada saat *swelling degree* tinggi tidak berarti bahwa adsorpsi ion akan tinggi juga. Pada suhu 70°C gel hanya menyerap air lebih banyak dari pada suhu 10°C. Hal ini dikarenakan gel tidak mempunyai kemampuan cukup untuk melemahkan ikatan inter-chain, intra-chain, dan intra-group yang ada di dalam gel. Hal tersebut sangat terlihat pada gel homopolimer DMAABS, gel



DMAABS memiliki nilai *swelling degree* yang hampir stabil akan tetapi kemampuan adsorpsi dari gel DMAABS lebih tinggi dari pada adsorpsi pada gel DMAAPS. Kecilnya nilai *swelling degree* pada DMAABS disebabkan ikatan antar molekulnya yang kuat akan tetapi ion tetap bisa diadsorp oleh gel dikarenakan interaksi inter-chain yang lemah didalam gel (Ning, 2013).

#### IV.6 Reversibilitas NIPAM-co-DMAAPS Gel



**Gambar IV.6.1** Kemampuan *reversibility* kopolimer gel pada konsentrasi N:D = 8:2.

**Gambar IV.6.1** menunjukkan kemampuan gel yang digunakan secara reversibel sebanyak 3 kali. Kemampuan gel dalam mengadsorp ion seperti terlihat pada **Gambar IV.6.1** pada pengulangan kedua dan ketiga kemampuan adsorpsi dari gel menurun. Penurunan kemampuan adsorpsi gel disebabkan karena melemahnya *driving force* yang mendorong terjadinya perpindahan massa sehingga pada rentang waktu yang sama kemampuan gel untuk mengadsorp ion berkurang. Sedangkan untuk kemampuan desorpsi dari gel menurun pada pengulangan kedua.

*Halaman ini sengaja dikosongkan.*

## BAB V

### KESIMPULAN

#### V.1 Kesimpulan

1. Waktu untuk mencapai equilibrium adsorpsi diatas 6 jam.
2. Pada NIPAM-*co*-DMAAPS gel *cross-linker* memiliki dampak yang signifikan dimana penambahan konsentrasi *cross-linker* menurunkan nilai *swelling degree*. Akan tetapi pada DMAABS dan DMAAPS gel penambahan *cross-linker* tidak memberikan efek yang signifikan terhadap nilai *swelling degree* dari gel. Kemampuan Adsorpsi NIPAM-*co*-DMAAPS meningkat dengan penurunan konsentrasi *cross-linker*, sedangkan pada DMAAPS dan DMAABS perubahan konsentrasi *cross-linker* tidak memberikan efek yang signifikan pada kemampuan adsorpsi gel.
3. NIPAM-*co*-DMAAPS memiliki nilai *swelling degree* tertinggi diikuti oleh DMAAPS dan yang terendah DMAABS. NIPAM-*co*-DMAAPS gel memiliki nilai adsorpsi tertinggi yang kemudian diikuti oleh DMAABS gel dan yang terendah DMAAPS gel.
4. Kemampuan adsorpsi dari gel baik NIPAM-*co*-DMAAPS, DMAAPS, dan DMAABS mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya suhu operasi. Kemampuan desorpsi dari NIPAM-*co*-DMAAPS gel naik seiring dengan bertambahnya suhu. DMAAPS dan DMAABS gel tidak memiliki kemampuan untuk mendesorpsi ion. *Swelling degree* dari NIPAM-*co*-DMAAPS gel naik seiring dengan penurunan suhu, sedangkan nilai *swelling degree* dari DMAABS dan DMAAPS gel.naik seiring dengan meningkatnya suhu operasi.

5. Kemampuan adsorpsi dan desorpsi NIPAM-*co*-DMAAPS gel menurun setiap pengulangan proses adsorpsi/desorpsi.

## **V.2    Saran**

1. Untuk mendapatkan hasil analisa adsorpsi, desorpsi, dan reversibilitas yang lebih cepat sebaiknya digunakan larutan dengan konsentrasi yang lebih tinggi agar *driving force* perpindahan massa lebih besar.
2. Menambahkan uji untuk mengkarakterisasi kopolimer gel seperti NMR, mengukur BM rata-rata, SEM, dan uji untuk mengetahui VPT dari kopolimer.

## DAFTAR PUSTAKA

- Gis A, Giz HC, Alb Alina, Brousseau JL, and Reed WF. 2001. "Kinetics and Mechanism of Acrylamide Polymerization from Absolute Outline Monitoring of Polymerization Reaction". *Macromolecules* Vol.34, hal 1180-1191.
- Hirokawa Y dan Toyochi Tanaka. 1984. "*Volume phase transition in a nonionic gel*". *J.Chem.Phys.* Vol 81, hal 71-73
- Kudaibergenov SE, Jaeger W, Laschewsky A. 2006. "*Polymeric betaines: synthesis, characterization, and application*". *Adv Polym Sci.* Vol.201, hal 157–224.
- Lee WF, Tsai CC. 1994. "*Aqueous solution properties of poly (trimethyl acrylamido propyl ammonium iodide) [poly (TMAAI)]*". *J Appl Polym Sci.* Vol.52, hal 1447–58.
- Liu J, Ma Y, Xu T, Shao G. 2010. "*Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application*"
- Ningrum EO, Murakami Y, Ohfuka Y, Gotoh T, Sakohara S. 2014. "*Investigation of ion adsorption properties of sulfobetaine gel and relationship with its swelling behavior*". *Polymer.* Vol.55, hal 5189–97.
- Ning J, et al. 2013. "*Characteristics of zwitterionic sulfobetaine acrylamide polymer and the hydrogels prepared by free-radical polymerization and effects of physical and chemical crosslink on UCST*". *React funct polymer.* Vol.73, hal 909-978.
- Neagu V, Vasiliu S, Racovita S. 2010. "*Adsorption studies of some inorganic and organic salts on new zwitterionic ion exchangers with carboxybetaine moieties*". *Chem Eng J.* Vol.162, hal 965–73.
- Rubio J, Sauza ML, Smith RW. 2001. "*Overview of flotation as a wastewater treatment technique*". *Minerals Engineering.* Vol.15, hal 135-155.

- Salamone JC, Volksen W, Olson AP, Israel SC. 1978. "*Aqueous solution properties of a poly(vinyl imidazolium sulphobetaine)*". Polymer. Vol.19, hal 1157–62.'
- Takahashi A, Hamai K, Okada Y, Sakohara S. 2011. "*Thermosensitive properties of semi-IPN gel composed of amphiphilic gel and zwitterionic*".
- Tanaka Toyochi 1981. "*Gels*" J.Chem.Phys.Vol 81, hal 45-59.
- Qdais HA, Moussa H. 2004. "*Removal of heavy metal from wastewater by membrane processes: a comparative study*". Desalation Vol. 164, hal 105-110.

## DAFTAR NOTASI

1.  $d_{\text{swell}}$  = Diameter gel saat mengembang (mm)
2.  $d_{\text{dry}}$  = Diameter gel saat kering (mm)
3.  $SD$  = Swelling degree
4.  $C_0$  = Konsentrasi larutan awal (mmol/L)
5.  $C_f$  = Konsentrasi larutan setelah selesai desorpsi  
(mmol/L)
6.  $C$  = Konsentrasi larutan setelah selesai adsorpsi  
(mmol/L)
7.  $V$  = Volume larutan (L)
- $m$  = Massa gel yang dimasukkan dalam uji  
adsorpsi/desorpsi (mg/L)

## APPENDIKS A

### PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN UJI

Larutan Uji yang digunakan untuk menguji *swelling degree*, adsorpsi, dan desorpsi adalah larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dan  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dengan konsentrasi larutan yaitu 10 mmol/L.

- J Perhitungan Massa Larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  yang Dibutuhkan  
Perhitungan jumlah massa yang dibutuhkan dalam pembuatan larutan uji menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$M = \frac{m}{\text{BM } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \times \frac{1000}{V} \quad (\text{A1})$$

Keterangan :

M = Konsentrasi Larutan (mmol/L)  
m = Massa  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (gram)  
BM = Berat Molekul  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$   
V = Volume Larutan (L)

Sehingga,

$$m = \frac{M \times \text{BM } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times V}{1000} \quad (\text{A2})$$

Konsentrasi 10 mmol/L

$$\begin{aligned} m \text{ (gram)} &= \frac{10 \left( \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right) \times 261,44 \times 1 \text{ (L)}}{1000} \\ m &= 2,6144 \text{ gram} \end{aligned}$$



Jadi, massa yang dibutuhkan untuk membuat larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dengan konsentrasi 10 mmol/L sebesar 2,6144 gram

**Tabel A.1** Perhitungan Massa  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  yang dibutuhkan dalam Pembuatan Larutan Uji  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dengan konsentrasi 10 mmol/L.

Jenis Larutan	Konsentrasi Larutan (mmol/L)	Massa yang dibutuhkan (gram)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	10	2,6144

Larutan yang telah dibuat kemudian di analisa menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*) untuk mengetahui kadar larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dan  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  yang sebenarnya melalui perhitungan. Kadar larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dan  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  yang sebenarnya digunakan untuk mengetahui kadar adsorpsi dan desorpsi. Berikut ini merupakan data perhitungan konsentrasi larutan uji sebenarnya:

$$J \quad \text{Konsentrasi 10 mmol/L Larutan } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$$

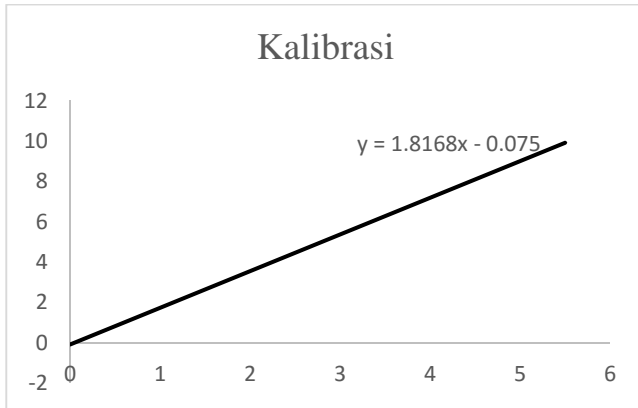
$$z \left( \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right) = \left[ \frac{\text{massa (gr)}}{\frac{\text{BM Zn}(\text{NO}_3)_2}{1000}} \right] \times 10^6 \quad (\text{A3})$$

Dimana: z = Konsentrasi Sebenarnya (mmol/L)

**Tabel A.2** Hasil analisa AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*) pada larutan uji  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Konsentrasi sebenarnya (mmol/L)	Hasil AAS ( $\text{Zn}^{2+}$ ) (ppm)
10	5.5
5	2.88
2	1.15
0	0

Untuk mendapatkan konsentrasi kalibrasi sebenarnya dari  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dan  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  maka **Tabel A.2** dibuat grafik antara konsentrasi larutan sebelum kalibrasi dengan hasil analisa AAS. Sehingga didapatkan grafik sebagai berikut:



**Gambar A.1** Grafik kalibrasi standart larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Dari **Gambar A.1** diatas mendapatkan persamaan linear sebagai berikut:

$$y = 1,8168 x - 0.075$$

Dimana:

$x$  = Konsentrasi kalibrasi larutan sebenarnya (mmol/L)

$y$  = Hasil analisa,  $\text{Zn}^{2+}$  (mg/L)

Untuk mendapatkan jumlah konsentrasi kalibrasi larutan sebenarnya ( $x$ ) persamaan (A6) menjadi:

$$y = 1.8168x - 0.075$$

- Konsentrasi 10 mmol/L (Hasil Analisa AAS = 5.5 mg/L  $\text{Zn}^{2+}$ )

$$y = 1.8168 * 5.5 - 0.075$$

$$x = 9.9174 \text{ mmol/L}$$

- Untuk perhitungan konsentrasi kalibrasi larutan sebenarnya pada hasil analisa AAS mg/L dapat dilihat pada tabel berikut:

**Tabel A.3** Perhitungan konsentrasi kalibrasi larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sebenarnya

Konsentrasi sebenarnya (mmol/L)	Hasil AAS ( $\text{Zn}^{2+}$ ) (ppm)	Konsentrasi kalibrasi (mmol/L)
10	5.5	9.9174
5	2.88	5.157384

## APPENDIKS B

### PERHITUNGAN SWELLING DEGREE, ADSORPSI DAN DESORPSI

#### ➤ **Equilibrium Adsorpsi gel**

Perhitungan data equilibrium adsorpsi gel menggunakan larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  10 mmol/L dengan konsentrasi *cross-linker* 10 mmol/L dan 30 mmol/L pada gel NIPAM-*co*-DMAAPS, homopolimer DMAAPS, dan homopolimer DMAABS pada suhu 30 °C. Konsentrasi ion dalam gel diukur setiap waktunya. Berikut beberapa tabel diameter swelling gel. Konsentrasi ion di dalam gel didapatkan melalui persamaan berikut.

Dimana:

$$Q = \frac{(C_o - C) V}{m} \quad (\text{B1})$$

Q = Jumlah Kation yang teradsorpsi

$C_o$  = Konsentrasi Kalibrasi Sebenarnya (mmol/L)

C = Konsentrasi Akhir (mmol/L)

V = Volume Larutan (L)

m = massa (gram)

Contoh perhitungan menggunakan data waktu 6 jam konsentrasi MBAA 10 mmol/L.

$$Q = \frac{(10 - 3.958) * 30}{1000 * 0.5}$$

$$Q = 0.363 \text{ mmol/g dry gel}$$

Persamaan B2) juga digunakan untuk menghitung kemampuan adsorbs dari gel pada berbagai suhu

**Tabel B.1 Konsentrasi Ion dalam NIPAM-co-DMAAPS gel  
tiap waktu**

Waktu (jam)	C <sub>0</sub> (mmol/L)		C (mmol/L)		Q (mmol/g dry gel)	
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L
0	10	10	10	10	0.000	0.000
6	10	10	3.958	3.958	0.363	0.363
12	10	10	3.958	3.958	0.363	0.363
18	10	10	3.958	3.958	0.363	0.363
24	10	10	3.958	3.958	0.363	0.363

**Tabel B.2 Konsentrasi ion dalam homopolimer DMAAPS dan  
homopolimer DMAABS gel tiap waktu**

Waktu (jam)	DMAAPS (mmol/g drygel)	DMAABS (mmol/g dry gel)
0	0	0
6	0.0285	0.0325
12	0.0305	0.032
18	0.028	0.034
24	0.0275	0.03575

➤ **Perhitungan *Swelling Degree* NIPAM-co-DMAAPS**

Nilai swelling degree dari kopolimer gel dihitung menggunakan diameter swell dari kopolimer gel dengan menggunakan persamaan berikut :

$$SD = \frac{d_s^3}{d_d^3} \quad (B2)$$

$d_{\text{swell}}$  = Diameter gel equilibrium swelling (cm)

$d_{\text{dry}}$  = Diameter gel kering (cm)

Contoh untuk mencari nilai SD pada kopolimer gel pada suhu 10°C dengan konsentrasi *cross-linker* 10 mmol/L.

$$S = \frac{D_s^3}{D_d^3} \cdot l$$

$$S = \frac{0.725^3}{0.260^3}$$

$$S = 21.682$$

**Tabel B.3 Swelling Degree NIPAM-co-DMAAPS gel pada larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dengan konsentrasi *cross-linker* 10 mmol/L dan 30 mmol/L pada Suhu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C.**

Suhu (°C)	d <sub>dry</sub> (mm)		d <sub>swell</sub> (mm)		SD	
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L
10	0.260	0.260	0.725	0.495	21.682	6.901
30	0.250	0.230	0.695	0.410	21.485	5.665
50	0.230	0.250	0.540	0.440	12.942	5.452
70	0.210	0.270	0.460	0.455	10.510	4.786

**Tabel B.4 Swelling Degree DMAAPS dan DMAABS gel pada larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dengan konsentrasi *cross-linker* 10 mmol/L dan 30 mmol/L pada suhu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C.**

Suhu (°C)	swelling degree DMAAPS		swelling degree DMAABS	
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L
10	7.222	4.653	3.162	2.500
30	8.889	6.597	2.941	3.088
50	13.194	8.750	2.574	3.382
70	15.556	9.931	4.412	4.044

Dari grafik diatas terlihat bahwa pada waktu 6 jam sampai 24 jam adsorpsi oleh kopolimer gel mengalami equilibrium.

➤ **Perhitungan Adsorpsi NIPAM-co-DMAAPS, Homopolimer DMAAPS, dan Homopolimer DMAABS Pada Berbagai Suhu**

Kemampuan gel dalam mengadsorp ion dihitung dengan persamaan **B1**. Berikut ini merupakan tabel data perhitungan adsorpsi berupa suhu pada berbagai konsentrasi.

**Tabel B.5 Perhitungan Jumlah ion  $Zn^{2+}$  yang Teradsorpsi oleh NIPAM-co-DMAAPS Gel Pada Berbagai Suhu dengan Konsentrasi *Cross-Linker* 10 mmol/L dan 30 mmol/L.**

Suhu (°C)	Q (mmol/g-dry gel)	
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L
10	0.393	0.377
30	0.363	0.363
50	0.361	0.344
70	0.357	0.344

**Tabel B.6 Perhitungan Jumlah ion  $Zn^{2+}$  yang Teradsorpsi oleh Homopolimer DMAAPS Gel Pada Berbagai Suhu dengan Konsentrasi *Cross-Linker* 10 mmol/L dan 30 mmol/L.**

Suhu (°C)	Q (mmol/g-dry gel)	
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L
10	0.031	0.033
30	0.028	0.031
50	0.026	0.031
70	0.020	0.028

**Tabel B.7 Perhitungan Jumlah ion  $Zn^{2+}$  yang teradsorp oleh DMAABS Gel Pada Berbagai Suhu dengan Konsentrasi *Cross-Linker* 10 mmol/L dan 30 mmol/L.**

Suhu (°C)	Q (mmol/g-dry gel)	
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L
10	0.036	0.034
30	0.032	0.032
50	0.030	0.031
70	0.029	0.027

➤ **Perhitungan Desorpsi NIPAM-co-DMAAPS**

Perhitungan Desorpsi NIPAM-co-DMAAPS menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$Q = \frac{(C - C_e) * V}{m} \quad (B3)$$

Dimana:

Q = Jumlah kation yang terdesorpsi

C = Konsentrasi akhir (mmol/L)

C<sub>e</sub> = Konsentrasi saat equilibrium adsorpsi  
saat 10°C.

V = Volume (L)

m = massa (gram)

Berikut ini merupakan tabel data perhitungan adsorpsi berupa suhu pada berbagai konsentrasi.



**Tabel B.7 Perhitungan Jumlah ion  $Zn^{2+}$  yang Terdesorpsi oleh Homopolimer DMAABS Gel Pada Berbagai Suhu dengan Konsentrasi *Cross-Linker* 10 mmol/L dan 30 mmol/L.**

Suhu (°C)	$C_e$ (mmol/L)	C (mmol/L)	Q (mmol/g dry gel)
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 10 mmol/L
10	3.450	3.450	0.000
30	3.450	3.740	0.017
50	3.450	3.958	0.031
70	3.450	3.450	0.000

**Tabel B.8 Perhitungan Konsentrasi Ion  $Zn^{2+}$  di Dalam NIPAM-co-DMAAPS Gel untuk Reversibilitas Gel.**

Cycle	Suhu (°C)	$C_0$ (mmol/L)	C (mmol/L)	Q (mmol/g dry gel)
		MBAA 10 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 10 mmol/L
1	Adsorpsi	10	3.686	0.379
	Desorpsi	10	3.886	0.367
2	Adsorpsi	10	3.740	0.376
	Desorpsi	10	3.831	0.370
3	Adsorpsi	10	3.795	0.372
	Desorpsi	10	3.686	0.379

➤ **Perhitungan Persen (%) Adsorpsi dan Desorpsi**

➤ **Perhitungan Persen (%) Adsorpsi**

Perhitungan persen (%) adsorpsi adalah kemampuan gel dalam menyerap ion yang dibandingkan dengan maksimum kapasitas dari *charge-group* yang tersedia dalam gel.

$$\%A = \frac{Q}{C_d} \times 100\%$$

Ket: Q = Jumlah ion yang teradsorpsi (mmol/g dry gel)

C<sub>d</sub> = mol DMAAPS dalam 1 gram dry gel (mmol/g dry gel)

$$C_d = \frac{(\sum_{i=1}^n C_i \times BM_i)}{C_D} \quad (B4)$$

I = Jumlah komponen

C<sub>i</sub> = Konsentrasi Komponen i (mol/L)

BM<sub>i</sub> = Berat Molekul Komponen i (gram/mol)

C<sub>DMAAPS</sub> = Konsentrasi Komponen DMAAPS dalam larutan (mmol/L)

Contoh perhitungan persen adsorpsi menggunakan data saat suhu 10°C

$$\%A = \frac{1.3}{1.3}$$

$$\%A = 29.3 \%$$

**Tabel B.9 Perhitungan Persen Adsorpsi di Dalam NIPAM-co-DMAAPS Gel.**

Suhu (°C)	Q (mmol/g-dry gel)		% Adsorpsi	
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L
10	0.393	0.377	29.3	28.1
30	0.363	0.363	27.1	27.1
50	0.361	0.344	27.0	25.7
70	0.357	0.344	26.7	25.7

**Tabel B.10 Perhitungan Persen Adsorpsi di Dalam Homopolimer DMAAPS Gel.**

Suhu (°C)	Adsorpsi DMAAPS		% Adsorpsi	
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L
10	0.031	0.033	0.873	0.918
30	0.028	0.031	0.794	0.860
50	0.026	0.031	0.728	0.869
70	0.020	0.028	0.563	0.778

**Tabel B.11 Perhitungan Persen Adsorpsi di Dalam Homopolimer DMAABS Gel.**

Suhu (°C)	Adsorpsi DMAABS		% Adsorpsi	
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 30 mmol/L
10	0.036	0.034	1.008	0.953
30	0.032	0.032	0.906	0.891
50	0.030	0.031	0.836	0.867
70	0.029	0.027	0.813	0.758

### ➤ Perhitungan Persen (%) Desorpsi

Perhitungan persen (%) desorpsi adalah kemampuan gel dalam melepas ion yang dibandingkan dengan maksimum kapasitas dari *charge-grup* yang tersedia dalam gel.

$$\%D = \frac{Q}{C_d} \times 100\% \quad (B5)$$

Ket: Q = Jumlah ion yang terdesorpsi (mmol/g-dry gel)

C<sub>d</sub> = mol DMAAPS (mmol/L)

**Tabel B.12 Perhitungan Persen Desorpsi di Dalam Homopolimer DMAABS Gel.**

Suhu (°C)	C <sub>0</sub> (mmol/L)	C (mmol/L)	Q (mmol/g dry gel)	%D
	MBAA 10 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 10 mmol/L	MBAA 10 mmol/L
10	3.450	3.450	0.000	0.0
30	3.450	3.740	0.017	1.3
50	3.450	3.958	0.031	2.3

*Halaman ini sengaja dikosongkan.*

## RIWAYAT PENULIS



Toni Suharto, penulis lahir di Surabaya pada tanggal 24 Mei 1995 yang merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal, yaitu lulus dari TK Mimi pada tahun 2001, lulus dari SD Katolik Santa Maria pada tahun 2007, lulus dari SMP Katolik Santa Maria pada tahun 2010, dan lulus dari SMA Katolik St. Louis 1 pada tahun 2013. Setelah menyelesaikan pendidikan di jenjang SMA, penulis melanjutkan pendidikan Strata-1 di Departemen Teknik Kimia, FTI – ITS dengan nomor registrasi 2313100128. Selama kuliah penulis aktif berkerja di PT. Cahaya Selaras Lestari, serta berbagai pelatihan dan seminar yang diadakan di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS).

Email : [toni.suharto2419@gmail.com](mailto:toni.suharto2419@gmail.com)

Hp : 082257765351